

# マグネシウム合金、ハライドペロブスカイトの構造安定性に関する第一原理計算

著者	河野 翔也
その他のタイトル	Structural stability of magnesium alloys and halide perovskites with first-principles calculations
学位授与年度	令和元年度
学位授与番号	17104甲生工第363号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/00008104">http://hdl.handle.net/10228/00008104</a>

令和元年度博士学位論文

マグネシウム合金、  
ハライドペロブスカイトの構造安定性  
に関する第一原理計算

河野 翔也

# 目次

<b>1 緒言</b>	1
1.1 エネルギー問題と材料	1
1.2 計算科学と材料	2
1.3 マグネシウム合金の構造安定性	4
1.3.1 ラーベス構造	5
1.3.2 長周期積層構造	7
1.4 ハライドペロブスカイトの構造安定性	11
1.5 目的	14
<b>2 マグネシウム合金の構造安定性</b>	16
2.1 ラーベス構造の構造安定性	16
2.1.1 第一原理計算	16
2.1.2 フォノン計算	18
2.1.3 結果と考察	21
2.1.3.1 生成エンタルピー	21
2.1.3.2 フォノン分散と状態密度	23
2.1.3.3 自由エネルギー	27
2.1.3.4 構造安定性の計算結果と実験の比較	29
2.2 長周期積層構造の形成過程の構造安定性	31
2.2.1 Solid state nudged elastic band(SSNEB)法	31
2.2.2 構造モデル	33
2.2.3 結果と考察	34
2.2.3.1 純 Mg における長周期積層構造の形成過程	34
2.2.3.2 添加元素による形成過程への影響	36
2.2.3.3 計算結果のまとめ	39
2.2.3.4 添加元素と構造安定性	41
2.3 小括	44
<b>3 ハライドペロブスカイトの構造安定性</b>	45
3.1 フォノン計算と格子熱伝導率計算	45
3.1.1 計算例	46
3.2 Self-consistent phonon 理論	48
3.2.1 4 次の力の定数の導出法の比較	49
3.3 結果と考察	51
3.3.1 MA 系ハライドペロブスカイト	51

3.3.2	Cs 系ハライドペロブスカイト .....	55
3.3.2.1	finite displacement 法を用いた SCPH 計算.....	58
3.3.2.2	第一原理分子動力学法を用いた SCPH 計算 .....	62
3.3.2.3	第一原理分子動力学法を援用して SCPH 計算した CsXY <sub>3</sub> (X=Pb, Sn, Y=Cl, Br, I)のフォノン分散と格子熱伝導率.....	67
3.4	小括.....	76
4	結言 .....	78
5	今後の課題、展望 .....	80
	参考文献.....	81
	業績表 .....	87
	主著論文.....	87
	共著論文.....	87
	国際会議発表.....	88
	国内会議発表.....	89
	受賞 .....	89
	謝辞.....	90



---

# 1 緒言

## 1.1 エネルギー問題と材料

現在の我々の抱えるエネルギー・環境問題は世界的に取り組むべき課題となっており、2015 年末の地球温暖化対策の国際会議（21st Conference of the Parties）のような世界的な取り組みが構築され、対策が進められている。

日本のエネルギー生産の化石エネルギーへの依存度は 2017 年では 87.4 %である[1]。その化石エネルギーは輸入に依存しており、近年ではエネルギー自給率は 10 %を下回る。そのため石油、石炭資源の安定供給や枯渇問題の影響を大きく受ける[2]。また、現在の地球は過去 1400 年で最も暖かいと言われており、地球規模での気温の上昇や気候の変動が起こっている[3]。これには化石エネルギーの利用や森林の減少による CO<sub>2</sub> などの温室効果ガスの増加が関わっている。CO<sub>2</sub> などの温室効果ガスの排出量を減らすために「低炭素化」を目指したエネルギー・環境問題への取り組みが必要である。

エネルギー・環境問題への取り組みとして太陽光や風力などの再生可能エネルギーの有効活用が注目されている。また近年、エネルギーハーベスティングとよばれる技術も注目されている。エネルギーハーベスティングとは熱や光、圧力などの我々の周囲に存在する小さなエネルギーを収穫(ハーベスト)して電力に変換することである[4]。その他にも、電気自動車の普及や燃料電池自動車の開発に伴い、エネルギーの貯蔵技術も重視されている。さらにエネルギーの消費を抑えるための省エネルギー化技術も必要である。そのために材料の軽量化やモーター、熱機関などの高効率化が進められている[5]。

以上のエネルギー創製、変換、省エネルギーを達成するためにはイノベーションが必要であると考えられている[5]。そのために、次世代太陽電池、蓄電池、水素貯蔵、軽量材料、耐熱材料などが要求されており、材料分野へのエネルギー・環境問題に対する期待は大きい。

---

## 1.2 計算科学と材料

これまでの材料開発では経験と勘に基づいて、実験を絨毯爆撃的に行い、最適な組成や構造を決定してきた。しかし、今日の材料開発において、経験や勘に頼るこの手法は熟練の技術者や偶然による発見、長期の研究開発が必要である。そこで、アメリカでは Materials Genome Initiative というプロジェクトがスタートしており、計算科学を取り入れて材料開発スピード 2 倍にすることを目標としている (<https://www.mgi.gov/>)。日本でも科学技術振興機構(JST)や戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)により計算科学を取り入れた材料開発が始まっている。このように計算科学を取り入れた材料開発が必要とされている。

材料開発における計算手法として第一原理計算がある。第一原理計算とは絶対零度において物質の電子状態を非経験的に計算する手法であり、原子種や結晶構造を入力値として物質のエネルギーなどの物性を計算することができる。この第一原理計算より物質の生成エンタルピーを求めることで、 $T=0$  における構造安定性を議論することができる。この第一原理計算を用いて Issa らは  $\text{Mg}_3\text{RE}$  組成の  $\text{D0}_{19}$  構造の生成エンタルピーを様々な RE 元素で計算し、その  $\text{D0}_{19}$  構造の構造安定性と実験的知見と比較し、 $\text{D0}_{19}$  構造が準安定構造であることを確認している[6]。また、有限温度における安定性を議論するための方法として格子振動計算がある。有限温度では固体中の原子は振動しており、この振動状態を計算することでフォノンの分散関係が求まり、その分散関係よりヘルムホルツの自由エネルギーを求めることができる。フォノンの分散関係からは物質の振動による動的な構造安定性を議論することができる。前述の生成エンタルピーからは原子が静止した状態としての静的な構造安定性が求まる。そして、ヘルムホルツの自由エネルギーは有限温度での構造安定性を議論することができる。例えば、純鉄や鉄の水素化物の FCC 構造と HCP 構造のヘルムホルツの自由エネルギーを求めることで、それぞれが安定な温度領域を調査している[7]。さらには自由エネルギーを熱力学データベースとして構築することで計算状態図を描くために利用することもできる。以上のように第一原理計算を用いた計算より、物質の静的、動的な構造安定性、有限温度での構造安定性を評価することができる。他にも、第一原理計算を用いることで、化学反応、原子拡散、構造相転移などの遷移状態の計算を行うこともできる。遷移状態計算より、

---

反応過程の最小のエネルギー変化を求めることで反応に必要な活性化エネルギーを評価し、様々な遷移状態の構造安定性を見積もることができる。鉄の HCP、FCC、BCC 構造中の水素拡散の研究では、活性化エネルギーから最適な水素の拡散経路を求め、遷移状態の構造安定性を評価している[8]。さらにはフォノン計算を援用して、水素の拡散係数も求めている。格子振動計算や遷移状態計算には第一原理計算が援用されており、非経験的なパラメーターより計算を行うことができる。以上のような第一原理計算を用いた計算により物質の様々な状態の構造安定性を議論することができる。この手法は実験的に得ることの難しい物質や未知の物質の構造安定性も計算でき、様々な原子種に対して適用できる。

さらに、近年の技術の進歩に伴い、スーパーコンピュータを用いると数時間もあれば基本的な材料の物性がわかるようになってきており、一般の研究者がスーパーコンピュータを利用できるような環境も整ってきている。計算コードでは VASP[9,10], CASTEP[11], Quantum espresso[12], WIEN2k [13]などの物質の電子状態を比較的精密に求めることのできるものが開発されている。また、それら計算コードと別のソフトウェアを組み合わせることで電子輸送[14]、格子振動[15-18]、反応経路[19,20]、結合状態[21,22]、新規構造探索[23-25]など様々な物理量の計算や解析を行うことができる。このように計算材料はコンピュータの性能の著しい向上と計算コードの開発が進んだことも、近年の計算科学の材料分野への利用に寄与している。

以上のように材料開発における効率化、コストの削減への期待、計算機の性能向上、商用やフリーのソフトウェアの充実により材料開発への計算科学の利用が進んでいる。

### 1.3 マグネシウム合金の構造安定性

材料分野における研究対象の1つとして材料の軽量化が挙げられる。軽量化した材料を輸送機器に利用することで省エネルギー化できる。これまでにチタンやアルミニウムなど高強度かつ軽量な材料の開発が進められ、Ti-6Al-4V やジュラルミン(Al-4Cu-0.5Mg-0.5Mn)など実用化されているものがある[26]。さらに軽いものとしてマグネシウムを利用した材料がある。マグネシウムのクラーク数は8番目、かつ海水中には金属元素としてナトリウムに次いで2番目に多く含有されており、資源的には無尽蔵な金属材料といえる。また、人体に7番目に多く含まれる無機物で無害であり、健康維持に必要な元素と考えられている。表1-1に純マグネシウムの主な物理的性質および機械的性質のアルミニウムと鉄との対比を示す。マグネシウムは、比重が1.74と鉄の約22%、アルミニウムの約63%で実用金属材料中最軽量であることの他にも比強度、放熱性、振動減衰能、切削性、耐くぼみ性、寸法安定性など優れた特性を有している。そのような優れた特性を持つにも関わらず、価格や耐食性、活性金属であることを理由にアルミニウムほど広く利用されるには至らなかった。しかし、技術的な進歩により耐食性の問題は解決され、電子機器の筐体やスポーツ用品などへの利用が進んでいる。また、近年の環境、公害、資源問題からマグネシウムはプラスチック、鉄、アルミニウムに代わる軽量かつリサイクル性に優れた、豊富に存在する環境に優しい材料として注目され、欧米では自動車への利用が進んでいる[27,28]。

表 1-1 純マグネシウムの主な物理的性質および機械的性質のアルミニウムと鉄との対比[27]

金属	比重	引張強さ(MPa)	伸び(%)	硬さ(HB)
マグネシウム	1.74	98	5	30
アルミニウム	2.74	88	45	23
鉄	7.86	265	45	67

一方で、マグネシウム合金の最大の問題点は強度の低さである。例えば、アルミニウム合金の超々ジュラルミンの引張強さ 572 MPa に対して、マグネシウム合金として広

く利用されている AZ31 は 216 MPa の強度である [29]。このようなマグネシウム合金の強化に関する研究として大別すると、母相中に第二相を析出させる析出強化による高強度化をはかる研究と、長周期積層構造(Long Period Stacking Ordered structure, LPSO 構造とも呼ばれる)により高強度化をはかる研究がある。

### 1.3.1 ラーベス構造

ラーベス構造はドイツの鉱物学者 Fritz Laves に由来する金属間化合物である。様々な二元系でラーベス構造が観測されており、磁性や超伝導という物性的観点からの研究が盛んである [26]。図 1.1 にラーベス構造の結晶構造を示す。A-B 二元型の  $AB_2$  組成の金属間化合物であり、空間群は  $P6_3/mmc(194)$ 、 $4f(1/3, 2/3, 0.5629)$  サイトに A 原子、 $2a(0, 0, 0)$ 、 $6h(0.16970, 0.33940, 0.25000)$  サイトに B 原子が位置する。この構造は対称性を表す Strukturbericht 記号により C14 構造に分類される構造であり、他にも C14 構造と類似した C15、C36 構造がある。C14、C15、C36 構造のプロトタイプはそれぞれ  $MgZn_2$ 、 $MgCu_2$ 、 $MgNi_2$  である。これらの構造の類似性については Komura らによって調査されており、長周期積層構造と報告されている [30,31]。

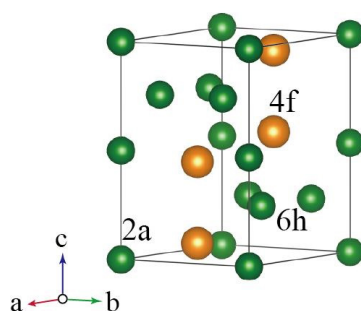


図 1.1 ラーベス構造の結晶構造

このラーベス構造(C14)が析出することで強化される析出強化型マグネシウム合金の代表例として、Mg-Zn 系合金がある。この系の析出強化のメカニズムを説明するために Mg-Zn 二元型系状態図を図 1.2 に示す。この系ではまず、状態図中の Mg-HCP 単相領域のある温度で組成の均質な Mg-HCP 相を急冷し過飽和固溶体を作成し、一定時

間の熱処理により  $\text{MgZn}_2$  相を析出させ強化する方法がとられている。このような処理を時効という。先行研究によると  $\text{Mg-Zn}$  系では時効により  $\text{MgZn}_2$  相が析出することで硬化する。また、 $\text{Zn}$  量が多い合金ほど硬いことが報告されている[32]。これは、 $\text{Zn}$  添加量の増加により  $\text{MgZn}_2$  相の相分率が増加するためである。このことから、更に  $\text{Zn}$  の添加量を増加できるとより強度が向上すると考えられる。しかし現状、HCP への  $\text{Zn}$  の添加量は状態図で示されている固溶限界の 7 wt. %に近いとため、 $\text{Mg-Zn}$  二元系合金は、これ以上の  $\text{Zn}$  による強化は期待できない。

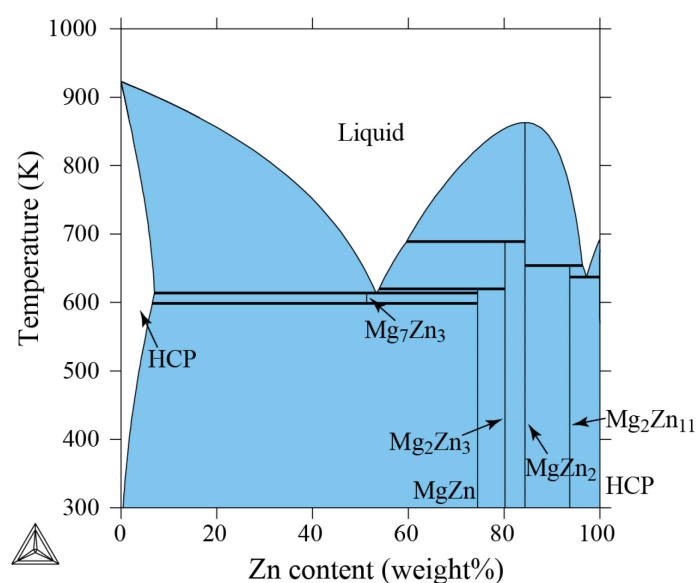


図 1.2  $\text{Mg-Zn}$  二元系状態図、Agarwal らの熱力学データベースを利用[33]

そこでこの系では、更なる強化のためにラーベス構造の相分率を増加させる第三元素を添加することによる強化が試みられている[34-41]。例えば、 $\text{Mg-Zn}$  系に  $\text{Zr}$  を添加した合金は比較的良い機械的特性を示すことから、商用の合金としてよく知られている。また、Mendis らは  $\text{Mg-Zn}$  合金に  $\text{Ag}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Zr}$  を添加することで、機械的特性が向上したと報告している[36]。このような添加元素による強化の要因は、三次元アトムプローブ(3DAP)により調査されており、商用合金で利用されている  $\text{Zr}$  と同様に  $\text{Ag}$  や  $\text{Ca}$  もラーベス構造に分散しており強化に関与していると報告している[41]。それら報告からラーベス構造の  $\text{MgZn}_2$  相に添加元素が固溶することで強化されている考えることができる。以上のように、 $\text{Zn}$  以外の元素のよりラーベス構造を形成させることができると

---

さらなる析出強化ができる。そこで Mg-X 二元系でラーベス構造を形成する系が明らかになると、新たな添加元素候補として考えることができる。そのために Mg-X 二元系のラーベス構造の構造安定性の評価が必要である。

### 1.3.2 長周期積層構造

長周期積層構造により強化されたマグネシウム合金が、Kawamura らにより 2001 年に報告され、良い機械的特性を示すことが示された[42]。この長周期積層構造は Mg に遷移元素(TM)と希土類元素(RE)を微量添加することで得られ、その中でも最も研究されているのが Mg-Y-Zn 系である[42-47]。ここで長周期積層構造と Mg で安定に存在する結晶構造である HCP 構造の幾何学的な相関について説明する。HCP 構造は原子の層が二層交互に積み重なった構造をしている。図 1.3 に原子の積層の模式図を示す。1 層目に球を A 層のように並べ、その上に B 層のように球を充填する。その場合、3 層目には A 層のような配置と、C 層のような配置が考えられる。A 層、B 層、A 層、B 層のように積層を繰り返す場合(ABABAB...)が HCP 構造であり、A 層、B 層、C 層のように積層を繰り返す場合(ABCABC...)が FCC 構造である。ここで、HCP 構造(ABABABAB...)中に積層欠陥と呼ばれる原子の積み重なり方の”ずれ”が起きると、面心立方(FCC)構造が局所的に形成(ABCACACA...)される(ABC の部分が局所的な FCC、ACAC...の部分が HCP 構造)。HCP 構造にいくつかの積層欠陥が周期的に導入され、HCP 構造の積層と FCC 構造の積層が交互に繰り返されることで、長周期積層構造が形成される。これまでに 10、14、18、24 周期の長周期積層構造が報告されている。さらに、本長周期積層構造は HCP 構造には Mg 原子、局所的な FCC 構造となる積層欠陥部には Zn と Y 原子が濃化している[45]。図 1.4 は長周期積層構造の模式図である。この図のように長周期積層構造は HCP 相と FCC 相の周期的な構造として理解できる。

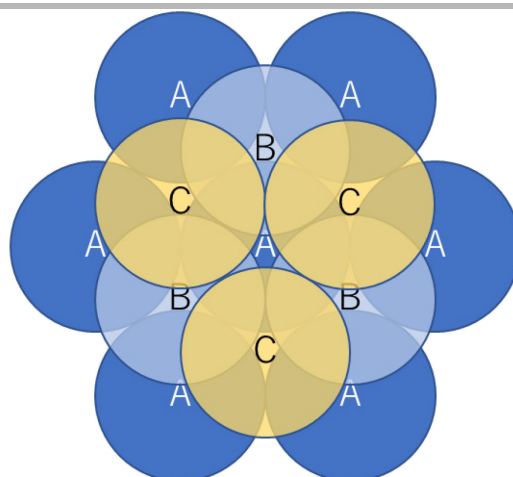


図 1.3 原子の積層の模式図

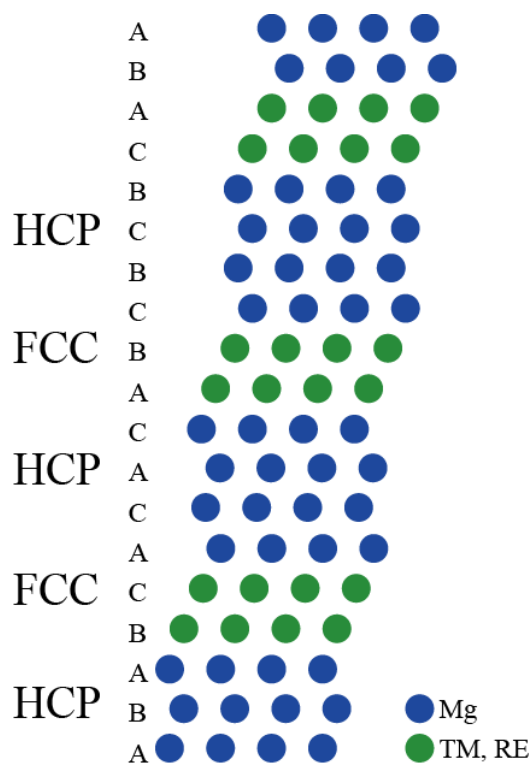


図 1.4 長周期積層構造の模式図

この長周期積層構造を形成する Mg 合金は非常に良い力学的特性を持っている。表 1-2 に長周期積層型 Mg 合金と超々ジュラルミンとの比較を示す。長周期積層型 Mg 合金の降伏強さと伸びは それぞれ 533 MPa と 10.6% である。この合金は高強度アルミニウム合金として知られている超々ジュラルミンより 34% も軽量であるにも関わらず優れ



た力学的特性を持っている。しかし、この系では希土類元素が添加されている。希土類元素は安定供給やコストの面から、より安価な元素へ置換されることが産業的観点からは望ましい。

表 1-2 長周期積層型 Mg 合金と超々ジュラルミンとの比較[48]

	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	降伏強さ (MPa)	伸び (%)
長周期積層型 Mg 合金	1.85	533	10.6
超々ジュラルミン	2.80	505	11

そのためには長周期積層構造の形成メカニズムについて理解することが必要である。この長周期積層構造の形成メカニズムについては2通りのメカニズムが考えられている。

1つ目は Y と Zn で構成された FCC 構造のクラスターが形成し、そのクラスターが規則的に配列することで長周期積層構造を形成するというメカニズムである[49]。これは X 線小角散乱によりアモルファス状態のサンプルから長周期積層構造が形成する過程において観測された。このクラスターは FCC 構造の規則構造である L1<sub>2</sub> クラスターである[45,50-52]。

2つ目は HCP 中で積層欠陥が導入され構造相転移が生じることで、長周期積層構造が形成するというメカニズムである。これは *in-situ* XRD 測定で HCP 構造から長周期積層構造が形成する過程において観測され、HCP 構造に Y と Zn が入り、積層欠陥が導入され長周期積層構造が形成されることが観察された[53]。

これらの差は、試料の違いによるものであると説明されている[53]。1つ目の場合はアモルファスから長周期積層構造が形成する。2つ目の場合は HCP 構造から長周期積層構造が形成する。この差が長周期積層構造の形成メカニズムに対する論争を呼んでいる。

*In-situ* XRD の先行研究および、計算の先行研究をみると HCP と長周期積層構造に対する Zn と Y の効果が重要にみえる。計算の先行研究としては HCP 相の Mg リッチ領域と Y-Zn リッチ領域の間の組成の濃度変調が生じる[54]、HCP 構造と FCC 構造の

---

化学ポテンシャルの違いにより、Y と Zn は積層欠陥部に集中する[55]という報告がある。さらに、格子振動計算から求めた自由エネルギー変化より、純 Mg において有限温度で 14H や 18R といった長周期構造が安定化することが報告されている[56]。そこで、2 つ目のメカニズムのように HCP 構造中に積層欠陥が形成することが重要であり、その積層欠陥の形成に Y や Zn といった添加元素が重要な役割を持っているのではないかと考えた。

以上の長周期積層構造の形成メカニズムと添加元素との関係を明らかにすることができると、希土類元素を利用しない合金への設計指針を示すことができる。そのため、長周期積層構造の形成メカニズムについての新たな知見が求められている。

---

## 1.4 ハライドペロブスカイトの構造安定性

ペロブスカイトは  $\text{CaTiO}_3$  発見した鉱物学者の Les Perovski が由来であり、それと同じ結晶構造のものをペロブスカイト構造と呼ぶ。様々なペロブスカイト物質があり、その性質は、強誘電性、圧電性、焦電性、半導体性、熱電素子、磁性、光機能性などがある[26]。図 1.5 に立方晶のペロブスカイト構造を示す。組成は  $\text{ABX}_3$  であり、A 原子は  $(0, 0, 0)$ 、B 原子は  $(0.5, 0.5, 0.5)$ 、X 原子は  $(0.5, 0.5, 0)$ 、 $(0.5, 0, 0.5)$ 、 $(0, 0.5, 0.5)$  を占有している。A 原子は B 原子より大きな原子であり、B 原子と X 原子により八面体を形成している。

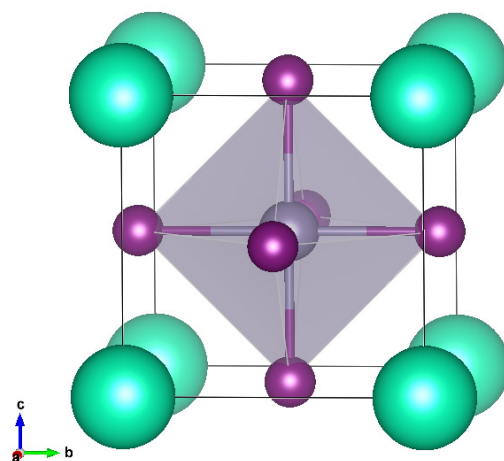


図 1.5 ペロブスカイト構造の結晶構造

このペロブスカイトにおいて、X サイトがヨウ素 I や臭素 Br、塩素 Cl といったハライドペロブスカイトが注目されている。このハライドペロブスカイトの代表例として  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  がある。これは太陽電池の光吸収層として研究されており、高い変換効率を示す。現在では組成などの改良により、ペロブスカイトセルは 25.2 % の変換効率を示しており、これは Si 単結晶(27.6 %)に匹敵するほどの性能である[57]。また、印刷法で製造できることからコスト面でも優れた材料になると期待されている[58]。

しかし、有毒な Pb を含んでいること、安定性が低いことが欠点として挙げられる。

---

そのような欠点に対して Sn を利用している CsSnI<sub>3</sub> に我々は注目している。しかし、CsSnI<sub>3</sub> は CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> に対して性能面で劣っている。そのために、光物性、電気物性などの研究が進められている。我々のグループでも、相安定性や電気物性の調査を行っている[59]。

そのなかで、最近、ハライドペロブスカイト太陽電池材料は熱伝導率が低いことが報告されており、熱電材料としての可能性を持っていると言われている[60]。熱電変換は熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術のことである。これは棒状試料に温度差を与えると起電力が発生するゼーベック効果を利用している。この熱電変換材料の性能を評価するために無次元性能指数  $zT$  が用いられている。 $zT$  は以下の式で表される。

$$zT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1.1)$$

ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $T$  は温度、 $\kappa$  は熱伝導率である。また、熱伝導率  $\kappa$  は主に電子による熱輸送と格子振動による熱輸送の寄与から、以下の式で表される。

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1.2)$$

ここで、 $\kappa_{el}$  は電子の熱輸送による電子熱伝導率、 $\kappa_{ph}$  は格子振動の熱輸送による格子熱伝導率である。式より、 $zT$  は熱伝導率が小さいほど大きくなることから、熱伝導率の低いハライドペロブスカイトが着目されている。熱電材料としてもプリンタブルな特性は魅力的であり、エネルギーハーベスティングの観点からも優れた材料になると思われる。そのための基礎研究も進められており、実験的に熱伝導率を報告しているものがある。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> の  $\kappa$  は 0.5 W/m K (室温, 単結晶, 正方晶)[60]、CsPbI<sub>3</sub> の  $\kappa_{ph}$  は 0.45 W/m K、CsPbBr<sub>3</sub> の  $\kappa_{ph}$  は 0.42 W/m K、CsSnI<sub>3</sub> の  $\kappa_{ph}$  は 0.38 W/m K と報告されている[61]。これらは熱電材料として一般に利用されている Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $\kappa \approx 1.5$  W/m K) [62] に比べ低い熱伝導率を示す。

$zT$  は式にあるように、電子による電荷輸送と熱輸送、フォノンによる熱輸送を求め

---

ることで見積もることができる。現状のペロブスカイト系の  $zT$  は未だに 0.1 程度であり [61,63]、実用に必要とされている  $zT > 1$  [64] には至っていない。そのためにさらなる研究が必要とされている。この  $zT$  は第一原理計算を用いて算出することができる。簡単には電子状態から電荷、熱の輸送を Boltzmann 理論に基づいて算出し、フォノン計算から格子振動の寄与による熱の輸送を求めると  $zT$  を計算できる。これにより、様々な元素を含むペロブスカイトを計算でき、 $zT$  が向上する要因を求めることができる。

しかし、ハライドペロブスカイトの格子熱伝導率を計算する上で問題点がある。それは格子熱伝導率の評価が低温相(斜方晶)にしか行うことができない点にある [65-67]。この理由は、格子熱伝導率を求めるために必要なフォノン計算を調和近似の範囲で行っているためである。調和近似の範囲では  $T=0$  で動的に安定な相しか精密に計算できない。しかし、ペロブスカイトは温度の上昇に伴い斜方晶から正方晶、立方晶へと構造相転移する [68]。室温以上で安定な立方晶の特性は調和近似の範囲では計算ができない。

この問題には、ポテンシャルエネルギーの非調和な効果を取り入れた計算を行うことで解決できる。Tadano らは Self-consistent phonon(SCPH)理論を用いて  $\text{SrTiO}_3$  のフォノン計算に非調和効果を取り入れることで計算に成功している [18]。 $\text{SrTiO}_3$  はハライドペロブスカイト同様にペロブスカイト構造であり、立方晶は高温安定相である。そのため、調和近似ではハライドペロブスカイト同様に  $T=0$  で不安定であるが、SCPH 計算からフォノン分散と格子熱伝導率を精密に求めている。また、Patrick らは SCPH 理論を用いて  $\text{CsSnI}_3$  のフォノンの分散関係を計算している [69]。Guo らも Pb 系のハライドペロブスカイトに対して SCPH 計算を行い、フォノンの分散を求めている [70]。このことから SCPH を用いてフォノン分散を非調和効果取り入れて計算することで、立方晶ハライドペロブスカイトの格子熱伝導率を算出することができる。

---

## 1.5 目的

本研究ではマグネシウム合金とハライドペロブスカイトの構造安定性について第一原理計算を用いた調査を行った。マグネシウム合金としては析出強化型マグネシウム合金の析出物ラーベス構造の構造安定性と長周期積層構造型マグネシウム合金の形成メカニズムを解明するために長周期積層構造の形成過程の構造安定性を計算した。ハライドペロブスカイトについては、まずは構造安定性について評価をおこない、その後、低格子熱伝導率性について調査するためにフォノン計算を用いて第一原理的に格子熱伝導率を求めた。

2.1 章では Mg-X 二元系におけるラーベス構造の構造安定性を調査した。まず、第一原理計算を用いて得られた生成エンタルピーから原子の静止した状態の安定性を評価して、静的な安定性を求めた。そして、フォノン分散を計算し原子の振動状態を評価することで、動的な安定性を求めた。また、自由エネルギーを計算することで有限温度の安定性を算出した。計算から得られた安定性を実験と比較することで第一原理計算による生成エンタルピーとフォノン分散から得られた構造安定性の評価の妥当性を実験報告と比較し、その有効性を確認した。それにより、新たに Mg-X 二元系でラーベス構造を形成する物質を予測することを目的とした。

2.2 章では長周期積層構造の形成過程の構造安定性を調査した。形成過程という遷移状態を計算するために、第一原理計算に solid state nudged elastic band 法と呼ばれる遷移状態計算手法を援用した。その手法より長周期積層構造の形成過程を計算し、活性化エネルギーと形成エネルギーを求めた。長周期積層構造に含まれる添加元素の影響を調査するために、純マグネシウムや添加元素ドーブの場合のエネルギー変化からそれぞれの構造安定性を評価した。そして、形成メカニズムにおいて重要な添加元素と構造安定性の関係を化学的圧力という観点から明らかにし、希土類元素を利用しない合金への設計指針を提案した。

3 章ではハライドペロブスカイトの構造安定性を求め、その後、格子熱伝導率を評価することを目的とした。構造安定性と格子熱伝導率を求めるためにフォノン計算を用いた。ハライドペロブスカイトの中でも A サイトに  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$  が位置している MA 系ハライドペロブスカイトと A サイトに Cs が位置している Cs 系ハライドペロブスカイ

---

トの計算を行った。MA 系ハライドペロブスカイトは MA に起因する結晶構造の複雑さから、SCPH 計算を行うことが困難なため、調和近似の範囲で格子熱伝導率の計算を行った。Cs 系は SCPH 計算を用いて格子熱伝導率の計算を行った。計算したフォノン分散や格子熱伝導率について先行研究と比較を行い、計算の妥当性、SCPH 計算の有効性の確認を行った。ハライドペロブスカイトが低い格子熱伝導率であることを計算から明らかにした。

---

## 2 マグネシウム合金の構造安定性

### 2.1 ラーベス構造の構造安定性

2.1 章ではラーベス構造の構造安定性を第一原理計算とフォノン計算を用いて評価し、実験報告とその安定性を比較した。それにより、新たにラーベス構造を形成する物質を予測することを目的とした。

#### 2.1.1 第一原理計算

本研究では電子状態を計算するために密度汎関数法(Density functional theory; DFT)に基づいた第一原理計算を行った。系のエネルギーは原子と電子の運動とそれらの相互作用により決定される。しかし原子と電子の運動を同時に考慮することは非常に困難である。そこで断熱近似が用いられており、原子と電子の運動を分けて取り扱う。この近似下で、原子位置を固定したときの電子状態についての式を解くことで系のエネルギーを求めることができる。よって、得られるエネルギーは基底状態のエネルギーであるため、電子状態計算では絶対零度におけるエネルギーが求まる。密度汎関数法はHohenberg と Kohn によって証明された定理[71]と Kohn-Sham 方程式[72]を基礎としており、周期性を持った結晶を対象としている。Hohenberg-Kohn の一番目の定理はSchrödinger 方程式から得られる基底状態エネルギーは、電子密度の汎関数であるとしている。よって基底状態のエネルギー $E$ は電子密度  $n(\mathbf{r})$ の汎関数なので  $E[n(\mathbf{r})]$ のように表される。ここで  $\mathbf{r}$  は電子の座標である。Hohenberg-Kohn の二番目の定理は汎関数であるエネルギーを最低にする電子密度は Schrödinger 方程式の解に対応する真の電子密度であると定めている。よってエネルギーの汎関数を最低になるように電子密度を変化させれば良い。また、Hohenberg-Kohn のエネルギーの汎関数を表すために系に含まれる電子それぞれの波動関数である 1 電子波動関数を使う。1 電子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ は電子密度  $n(\mathbf{r})$ と以下のような関係がある。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.1)$$

この 1 電子波動関数を利用して Hohenberg-Kohn のエネルギーの汎関数は  $E[\varphi_i(\mathbf{r})]$



---

と表 される。このエネルギーを求めるための 1 電子波動関数は Kohn-Sham 方程式を解くことで導くことができる。Kohn-Sham 方程式は以下のように表される。

$$H\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.2)$$

$H$ は Kohn-Sham ハミルトニアン、 $\varepsilon_i$ はその固有値である。Kohn-Sham ハミルトニアンは電子の運動エネルギーと電子や原子間の相互作用から構成されており、原子の質量と電子密度から計算することができる。以上のようにエネルギーの算出に必要な電子密度を求めるためには Kohn-Sham 方程式を解く必要があるが、その Kohn-Sham 方程式を解くためには電子密度が必要となる。そこで以下のようなアルゴリズムで計算を行う。

- I. 最初の電子密度  $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ を決め、ハミルトニアン  $H$ を求める。
- II. そのハミルトニアンを用いて式(2.1.2)の Kohn-Sham 方程式を解き 1 電子波動関数  $\varphi_i(\mathbf{r})$ を得る。
- III. 得られた 1 電子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ から電子密度  $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ を式(2.1.1)から求める。
- IV.  $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ と  $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$ を用いて算出したエネルギーが一致すればそれが真の電子密度  $n(\mathbf{r})$ である。一致していなければ  $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ を更新し再度 II から始め一致するまで行う。

密度汎関数法ではこのようにして電子密度を求めることで全エネルギー $E[\varphi_i(\mathbf{r})]$ を求めている。

本研究では第一原理計算コードには Vienna ab initio simulation package (VASP)[9,10]を用い、ポテンシャルには PAW 法[73,74]を用いた。ハミルトニアンを構成する一部である交換相関汎関数に GGA-PBE[75,76]を用いた。以降の第一原理計算には同じポテンシャルを用いている。2.1 章ではエネルギーカットオフは 500 eV、ブリルアンゾーン内の  $k$  点メッシュサイズは  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  で $\Gamma$ 点を中心にとりサンプリングした。フェルミ面に対する smearing method として構造緩和に Methfessel-Paxton 法を

---

用い smearing width は 0.2 eV とした[77]。生成エンタルピーの計算には smearing method として Blöchl の補正による四面体法を用いた[78]。エネルギーと力の収束の条件はそれぞれ  $10^{-6}$  eV と  $10^{-2}$  eVÅ<sup>-1</sup> とした。

## 2.1.2 フォノン計算

有限温度では、結晶中の原子は平衡位置の周囲である変位だけ振動している。この振動は弾性波として考えられフォノンと呼ばれる。ここで振動による変位を用いて系のポテンシャルエネルギー  $U$  をテイラー展開して表すと以下の式のように記述できる。

$$U = U_0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \Phi_{i,j} u_i u_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \Phi_{i,j,k} u_i u_j u_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \Phi_{i,j,k,l} u_i u_j u_k u_l \dots \quad (2.1.3)$$

$U_0$  は変位がない場合のエネルギー、 $\Phi$  は力の定数、 $u$  が変位、添字の  $i, j, k, l$  は結晶中のある原子に対応する。ここで、2 項目までの寄与を考える近似を調和近似と呼ぶ。それ以上の高次の項は非調和項と呼ばれ、通常はその影響が小さいため無視される。

調和近似を用いたとき、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と振動数  $\omega$  の関係であるフォノンの分散関係は以下を解くことで求めることができる。

$$D(\mathbf{k})\mathbf{e}_k = \omega_k^2 \mathbf{e}_k \quad (2.1.4)$$

$D(\mathbf{k})$  はダイナミカルマトリクス、その固有値は振動数  $\omega$  の 2 乗、固有ベクトルは  $\mathbf{e}$  である。ダイナミカルマトリクスは以下のように定義される。

$$D_{jj'} = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \sum_{l'} \Phi(j0, j'l') e^{(i\mathbf{k}[\mathbf{r}(j'l') - \mathbf{r}(j0)])} \quad (2.1.5)$$

$m_j$ 、 $m_{j'}$  はそれぞれ原子  $j$ 、 $j'$  の質量、 $\Phi$  は力の定数、 $\mathbf{r}(j'l')$  は  $l'$  番目の位置に存在する原子  $j'$  の位置である。ここで力の定数  $\Phi$  は力  $F$  と変位  $\Delta r$  によって以下のように近似される。

---


$$\Phi(jl, j'l') \cong \frac{F(j'l'; \Delta r(jl)) - F(j'l')}{\Delta r(jl)} \quad (2.1.6)$$

$F(j'l'; \Delta r(jl))$ は変位  $\Delta r(jl)$  によって原子にかかる力であり、 $F(j'l')$ は変位のないときに原子にかかる力である。原子が平衡位置にある場合は  $F(j'l')=0$  である。このような手法は finite displacement 法と呼ばれる[79,80]。この原子にかかる力は第一原理計算法によりエネルギー固有値から求められる。ある原子の座標  $\mathbf{R}$  とエネルギー固有値  $E$  を用いると座標  $\mathbf{R}$  の原子にかかる力  $F$  は以下の式で表される[81]。

$$F = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} \quad (2.1.7)$$

よってこの原子にかかる力は第一原理計算法を用いて導くことができる。以上よりフォノンの分散関係は以下の手順で計算が行われる。

- I. 結晶中の原子に微小な変位を導入し、式(2.1.6)を用いて変位により生じる力から力の定数を計算する。
- II. 式(2.1.5)より力の定数を用いてダイナミカルマトリクスを求め、式(2.1.4)の固有値問題を解く。それにより任意の波数ベクトルにおける振動数を得ることができ、分散関係が求まる。

これが調和近似を用いたフォノン計算である。

また、フォノンの分散関係を求めることでフォノンの寄与による熱力学的特性を求めることができる。熱力学より格子振動の寄与によるエネルギー  $F_{\text{vib}}$  は以下の式で定義される。

$$F_{\text{vib}} = \sum \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right] \quad (2.1.8)$$

ここで、 $\hbar$  はディラック定数、 $\omega$  はフォノンの振動数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。この  $F_{\text{vib}}$  は harmonic phonon energy(フォノンの寄与による内部エネルギー)  $U_{\text{vib}}$

---

とエンタルピー  $S_{vib}$  より以下の式で表することができる

$$F_{vib} = U_{vib} - TS_{vib} \quad (2.1.9)$$

$U_{vib}$  と  $S_{vib}$  は以下の式で表される。

$$U_{vib} = \sum \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} \right] \quad (2.1.10)$$

$$S_{vib} = -\frac{\partial F_{vib}}{\partial T} \quad (2.1.11)$$

これらの熱力学的特性を求めることで有限温度の安定性を評価することが可能になる。

2.1 章ではフォノン分散は phonopy コード[15]と VASP コードを用いて計算を行った。フォノン分散のための第一原理計算のエネルギーカットオフは 500 eV, ブリルアンゾーン内の  $k$  点は  $2 \times 2 \times 2$  で  $\Gamma$  点を中心にとりサンプリングした。フェルミ面に対する smearing method として Methfessel-Paxton 法を用い smearing width は 0.2 eV とした。エネルギーの収束の条件は  $10^{-6}$  eV とした。 $2 \times 2 \times 2$  の原子を 96 個含むスーパーセルを用い、finite displacement 法のための原子変位は  $0.01 \text{ \AA}$  とした。フォノン分散の波数ベクトルは C14 構造が六方晶系のためブリルアンゾーン内の対称性の良い A-H-L-A- $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$  方向にそって示されている。

## 2.1.3 結果と考察

### 2.1.3.1 生成エンタルピー

第一原理計算を用いてラーベス構造が安定な物質の探索を行った。ここで、Mg-Zn 系において C14 ラーベス構造は 4f サイトに Mg、2a、6h サイトに Zn が位置する  $\text{MgZn}_2$  が形成するが、例えば Mg-Ca 系では 2a、6h サイトに Mg、4f サイトに Ca が位置する  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  組成の C14 ラーベス構造が報告されている[82]。そこで計算対象としてはラーベス相の  $\text{MgX}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ )とした。主に、X 元素として第 4 周期と希土類元素を選んだ。まずは、これらに対して第一原理計算を用いて生成エンタルピー計算を行い、 $T=0$  で静的に安定な物質の絞り込みをした。

ラーベス構造の生成エンタルピー計算を行うために、構造最適化を行い結晶構造パラメーターの最適化を行った。図 2.1.1 に計算したラーベス構造の格子定数を示す。 $\text{MgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Co, Zn}$ )と  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca, Sr, Y, Ba, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ )の場合、丸印で示している実験値[82]と計算値の差は  $0.1 \text{ \AA}$  で良く整合している。したがって、構造最適化によりラーベス構造を正しく計算できていることが確認できた。そこで、生成エンタルピーの計算を行った。

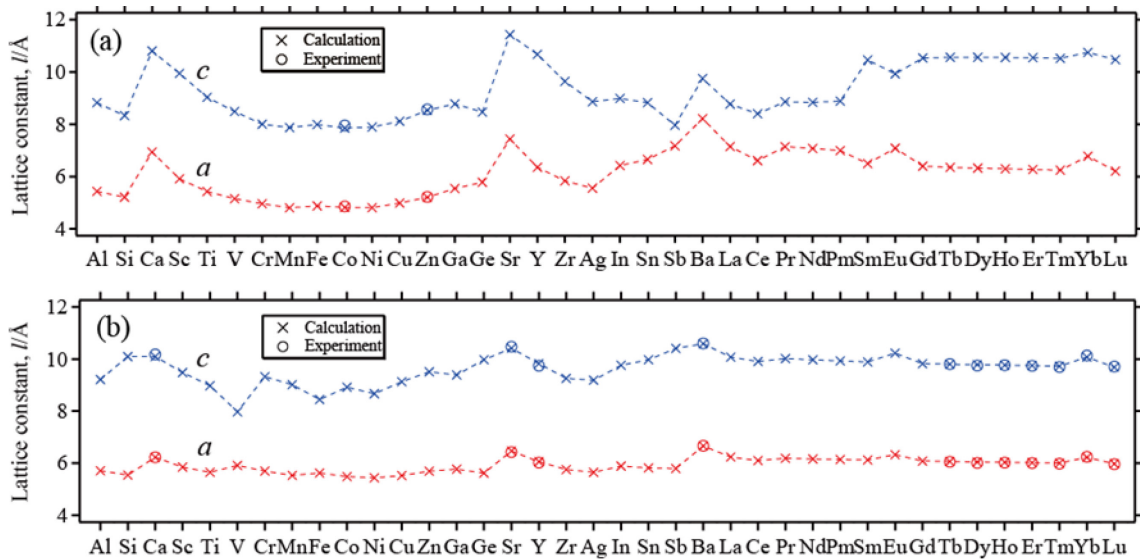


図 2.1.1 ラーベス構造の格子定数の計算値と実験値[82]

構造最適化により得られた結晶構造より生成エンタルピーを求めた。化合物  $A_xB_y$  の生成エンタルピー  $H(A_xB_y)$  は以下の式で与えられる。

$$H(A_xB_y) = E_{total}(A_xB_y) - \frac{x E_{pure}(A) + y E_{pure}(B)}{x+y} \quad (2-12)$$

$E_{total}(A_xB_y)$  は化合物  $A_xB_y$  の全エネルギー、 $E_{pure}(A)$ 、 $E_{pure}(B)$  は純物質 A、B の全エネルギーである。図 2.1.2 に各ラーベス構造の生成エンタルピーを示す。負の生成エンタルピーの場合、その物質は  $T = 0$  で静的に安定な物質であると言える。したがって、 $MgX_2$  では  $X = Al, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag$  のとき、 $Mg_2X$  では  $X = Ca, Sr, Y, Ba, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  のときが静的に安定なラーベス構造となることが分かった。一方、生成エンタルピーが正の物質はラーベス構造が不安定であり、他の状態の方が安定であると言える。

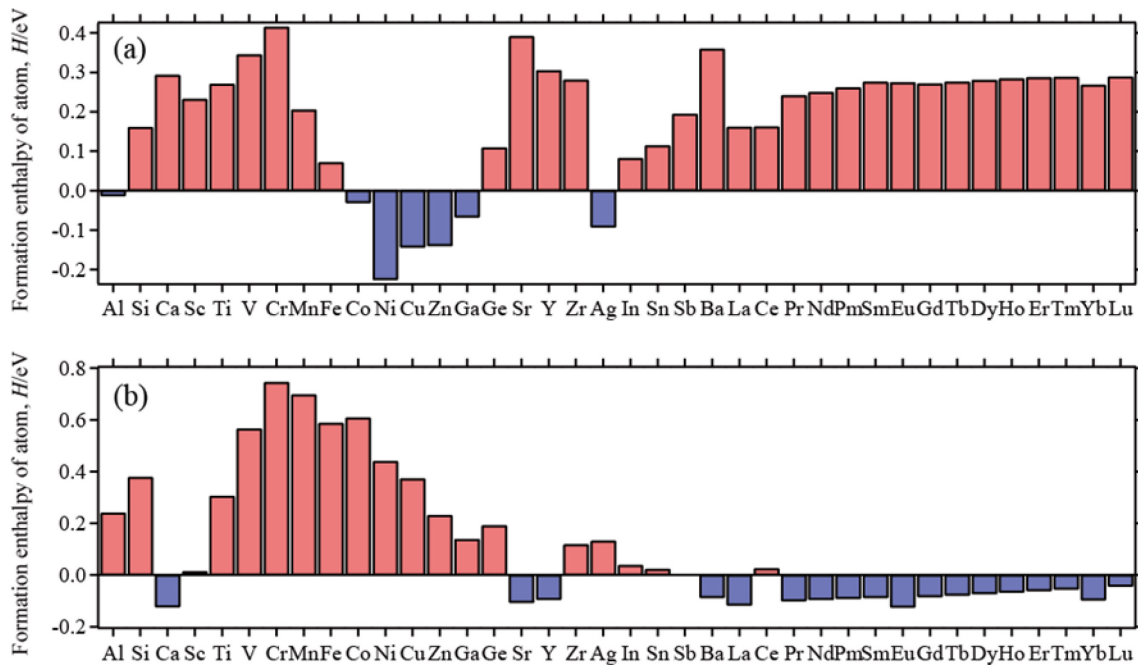


図 2.1.2 各ラーベス構造の生成エンタルピー

---

### 2.1.3.2 フォノン分散と状態密度

生成エンタルピーの計算より求めた静的に安定なラーベス構造の候補の中から、動的な安定性を見積もるためにフォノン分散を計算した。計算した物質は  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag}$ ) と  $\text{Mg}_2X$  ( $X = \text{Ca, Sr, Y, Ba, La}$ ) である。図 2.1.3 に  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag}$ ) のフォノン分散を示す。縦軸は振動数を示し、横軸は波数ベクトルである。フォノン分散の波数ベクトルは対称性の良い点をとっており、A-H-L-A-G-K-M-G に沿って示している。本計算では単位胞に 12 原子含まれるため、36 のフォノン分枝がある。フォノン分散では虚数の振動数は構造が不安定であることを示す。虚数の振動数がない  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) は動的に安定なラーベス相である。一方、虚数の振動数がある  $\text{MgGa}_2$  や  $\text{MgAg}_2$  は別の安定な構造があり、その構造へ転移することを示唆している。

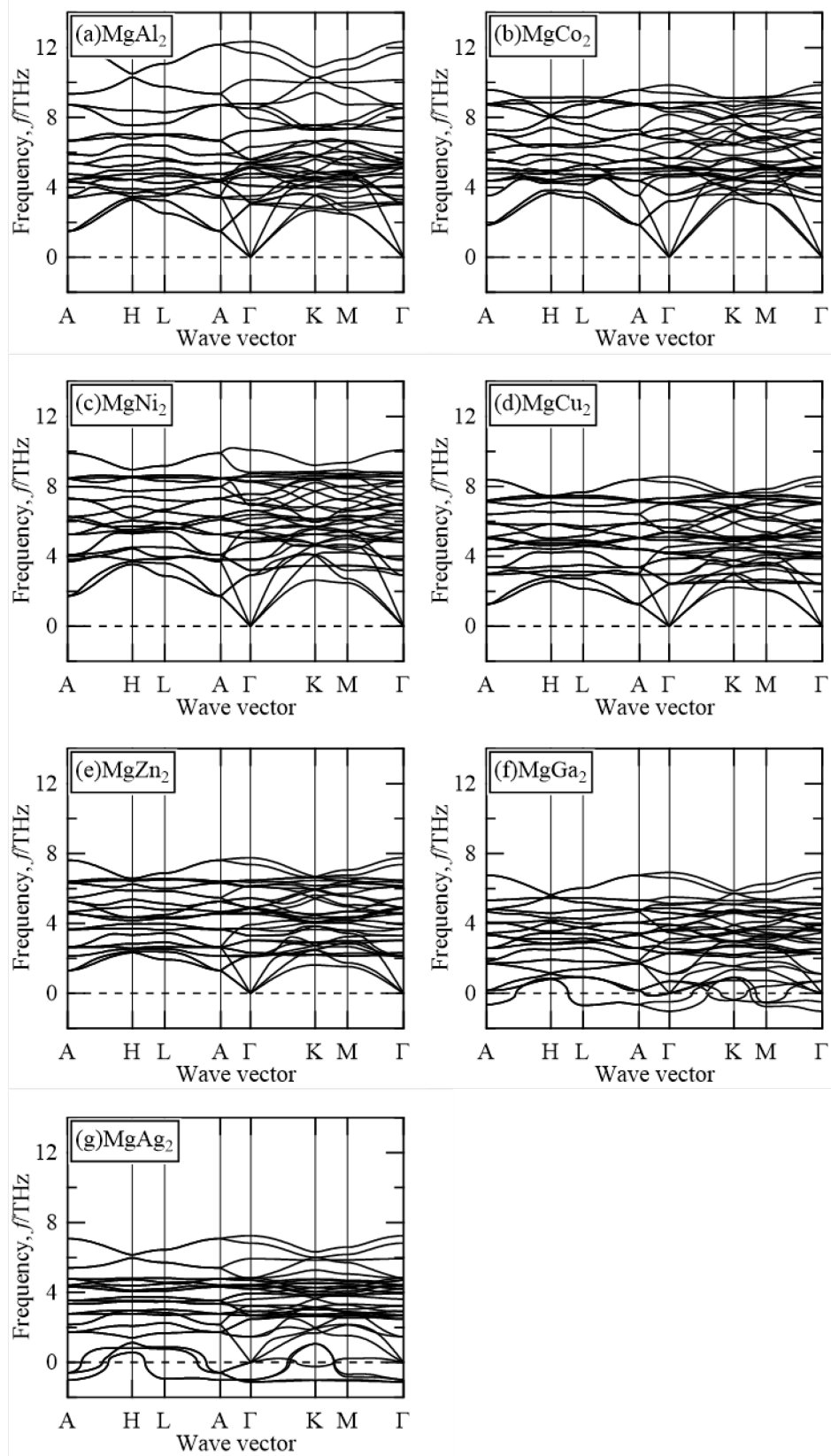


図 2.1.3 MgX<sub>2</sub> (X = Al, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag) のフォノン分散



図 2.1.4 は  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}$ ) のフォノン分散である。 $\text{MgX}_2$  と同様に図示しており、虚数の振動数がなく、全て正の振動数を示すことから  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}$ ) は安定なラーベス相である。

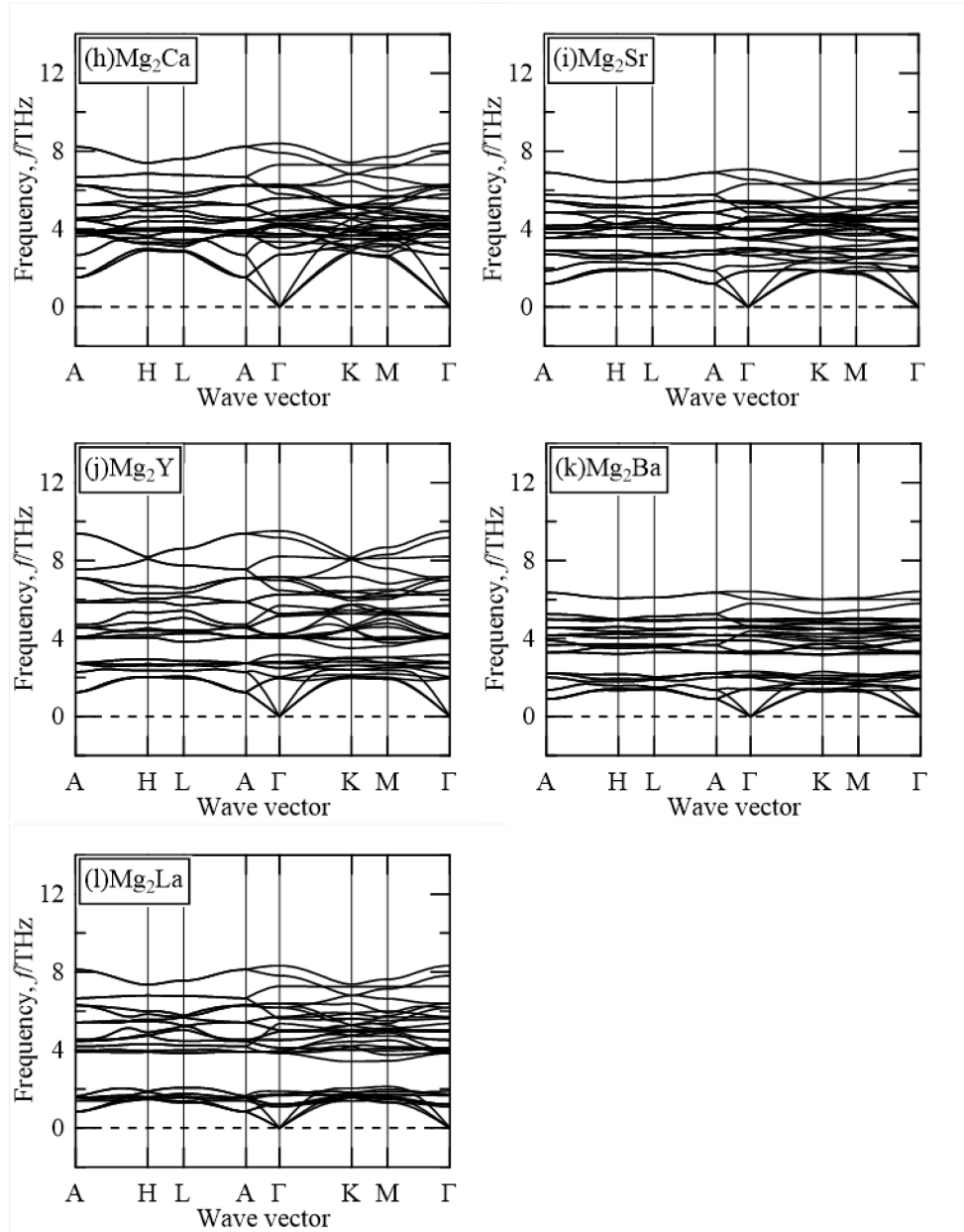


図 2.1.4 は  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}$ ) のフォノン分散

図 2.1.5 は  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag}$ ) と  $\text{Mg}_2X$  ( $X = \text{Ca, Sr, Y, Ba, La}$ ) のフォノンの部分状態密度である。横軸は振動数を示し、縦軸はその振動数に対する Mg 原子や X 原子の寄与をフォノン状態密度で示している。部分状態密度を見ると  $\text{MgAl}_2$  では Mg と Al は広いエネルギー領域で重なっている。しかし、X 原子が重い原子になると、X が低エネルギー、Mg が高エネルギーに寄与ようになる。その傾向は特に  $\text{Mg}_2\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Y}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}_2\text{La}$  において顕著である。また、虚数の振動数がある  $\text{MgGa}_2$  や  $\text{MgAg}_2$  は Ga や Ag の振動が不安定であることを示している。

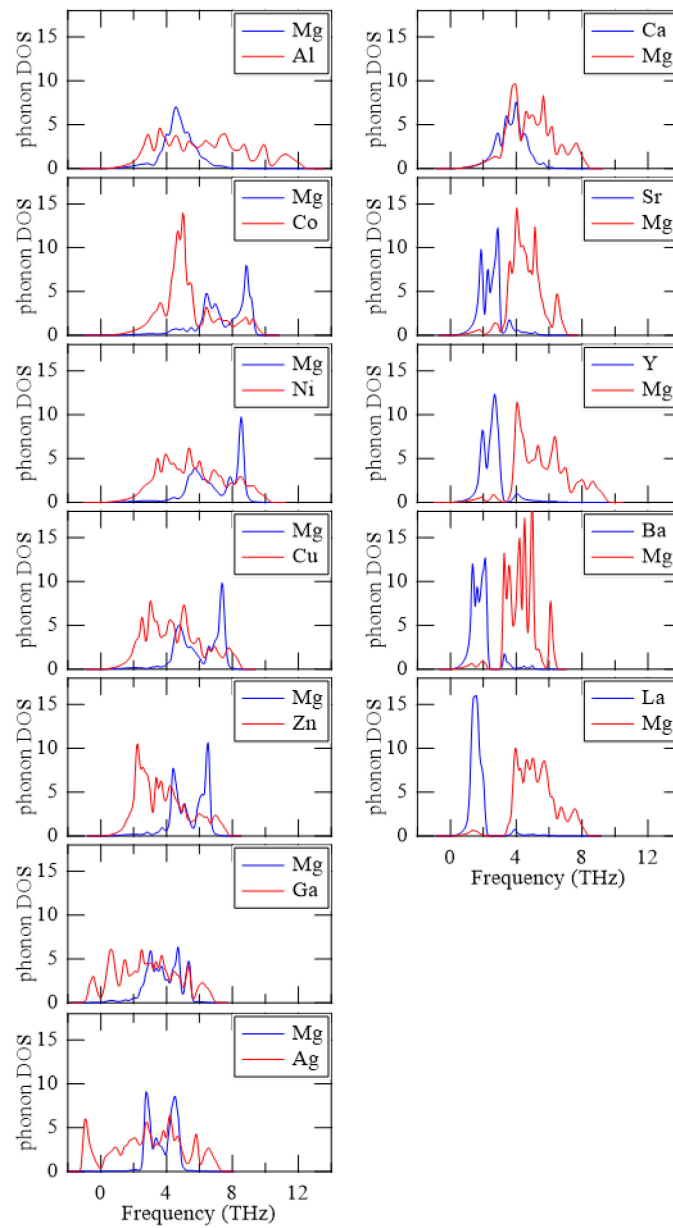


図 2.1.5  $\text{MgX}_2$  と  $\text{Mg}_2X$  のフォノンの部分状態密度

### 2.1.3.3自由エネルギー

$\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Cu, Ni, Zn}$ )と  $\text{Mg}_2X$  ( $X = \text{Ba, Ca, La, Sr, Y}$ )の自由エネルギーの計算を行った。フォノン計算より求めた内部エネルギーとエントロピー、自由エネルギーを示す。図 2.1.6  $\text{MgX}_2$  ( $X = \text{Al, Co, Cu, Ni, Zn}$ )、図 2.1.7 に  $\text{Mg}_2X$  ( $X = \text{Ba, Ca, La, Sr, Y}$ )について示す。 $\text{MgX}_2$ と  $\text{Mg}_2X$ のどちらも内部エネルギーは温度変化による物質間の差は殆ど見られない。一方、エントロピーは内部エネルギーと比べて温度変化による物質間の差が現れている。エントロピーはある温度で励起されるフォノンの数に応じて大きくなる。そのためラーベス相のフォノン周波数は原子が重くなるにつれて減少するため、フォノンの数が増加しエントロピーに差が現れている。自由エネルギーは式(2.1.8)のように表すことができる。そのため、エントロピー変化の大きい物質が自由エネルギー変化も大きくなっている。

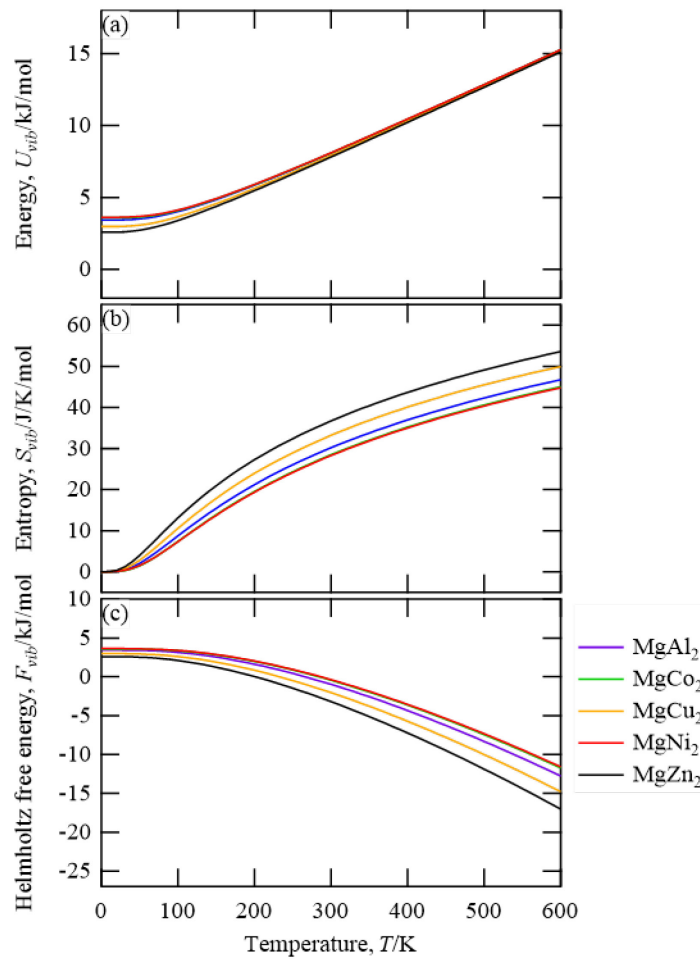


図 2.1.6  $\text{MgX}_2$  の内部エネルギー、エントロピー、自由エネルギー

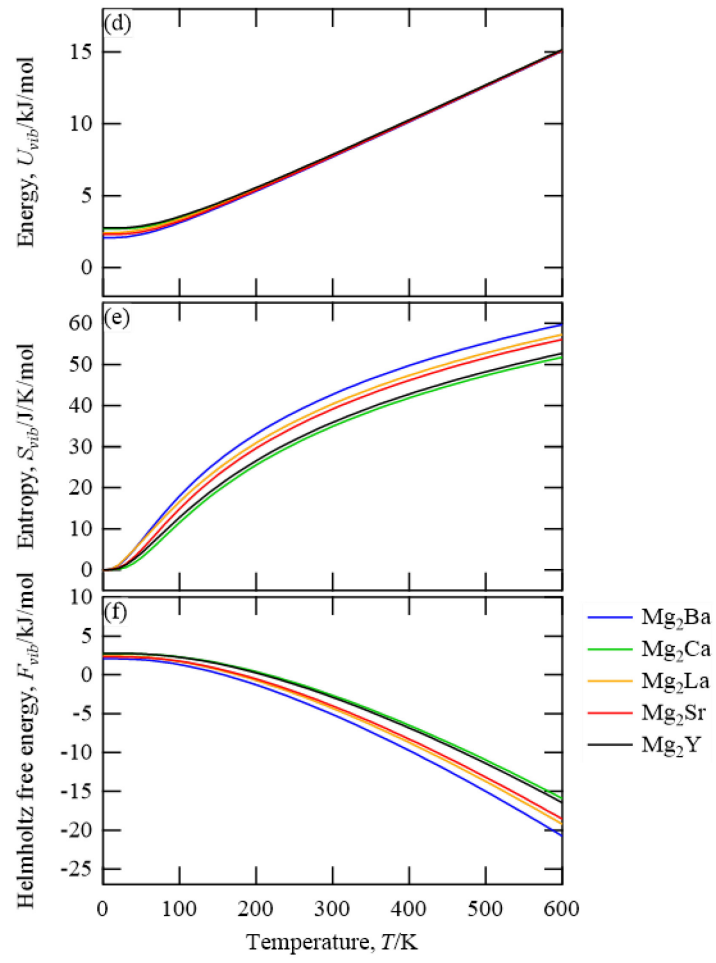


図 2.1.7  $\text{Mg}_2\text{X}$  の内部エネルギーとエントロピー、自由エネルギー

---

### 2.1.3.4 構造安定性の計算結果と実験の比較

表 2-1 に計算から求めたラーベス構造の安定性と実験状態図で報告されている室温の安定相[83-85]を示す。生成エンタルピー計算とフォノン計算で静的かつ動的に安定であると明らかになった物質を stable としている。安定な化合物は  $\text{MgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) および  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ba}, \text{La}$ ) である。その内の  $\text{MgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ )、 $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ba}$ ) はラーベス相として実験状態図中に報告されている。したがって、計算結果は実験結果と一致している。一方、計算では  $\text{MgAl}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{La}$  が安定な化合物であると示唆しているが、実験では  $\text{MgAl}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{La}$  が安定な化合物として報告されていない。実験状態図上では  $\text{Al} + \text{Mg}_{28}\text{Al}_{45}$  と  $\text{MgLa} + \text{Mg}_3\text{La}$  の 2 相の状態の方が安定である。しかし、 $\text{Mg-Al}$  系では、高温状態から急速冷却することで C14 型ラーベス相の  $\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_{1.8}$  が報告されており[86]、 $\text{Mg-La}$  系では、C15 型ラーベス相の  $\text{Mg}_2\text{La}$  が 620~769 °C で安定と報告されている[87]。これらより  $\text{MgAl}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{La}$  は低温領域では準安定相であることを示唆している。また、計算より明らかとなった動的に不安定な  $\text{MgGa}_2$  や  $\text{MgAg}_2$  は実験的にもラーベス相は不安定である。

本項では第一原理計算を用いてラーベス構造の構造安定性について評価を行った。生成エンタルピーの評価とフォノン分散による評価から、物質の静的、動的な安定性を評価することができた。この安定性の評価は実験と整合しており、安定な物質と不安定な物質に加え、実験的に確認することの困難な準安定な物質も計算より明らかすることができた。

表 2-1 計算から求めたラーベス構造の安定性と実験状態図の室温の安定相

X	MgX <sub>2</sub>			Mg <sub>2</sub> X		
	Calculation	Stable Phase	Prototype	Calculation	Stable Phase	Prototype
Al	stable	Al+Mg <sub>28</sub> Al <sub>45</sub>	Cu+Mg <sub>28</sub> Al <sub>45</sub>	unstable	Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Mg+Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>
Si	unstable	Si+Mg <sub>2</sub> Si	C+CaF <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Si	CaF <sub>2</sub>
Ca	unstable	Ca+Mg <sub>2</sub> Ca	Cu+MgZn <sub>2</sub>	stable	Mg <sub>2</sub> Ca	MgZn <sub>2</sub>
Sc	unstable	Sc+MgSc	Mg+CsCl	unstable	MgSc	CsCl
Ti	unstable	Mg+Ti	Mg+Mg	unstable	Mg+Ti	Mg+Mg
V	unstable	Mg+V	Mg+W	unstable	Mg+V	Mg+W
Cr	unstable	-	-	unstable	-	-
Mn	unstable	Mg+Mn	Mg+Mn	unstable	Mg+Mn	Mg+Mn
Fe	unstable	Mg+Fe	Mg+W	unstable	Mg+Fe	Mg+W
Co	stable	MgCo <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	unstable	Mg+MgCo <sub>2</sub>	Mg+MgZn <sub>2</sub>
Ni	stable	MgNi <sub>2</sub>	MgNi <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> Ni
Cu	stable	MgCu <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Cu	Mg <sub>2</sub> Cu
Zn	stable	MgZn <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	unstable	Mg+Mg <sub>21</sub> Zn <sub>25</sub>	Mg+Zr <sub>21</sub> Re <sub>25</sub>
Ga	unstable	MgGa <sub>2</sub>	MgGa <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Ga	Mg <sub>2</sub> Ga
Ge	unstable	Ge+Mg <sub>2</sub> Ge	C+CaF <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Ge	CaF <sub>2</sub>
Sr	unstable	Sr+SrMg <sub>2</sub>	Sr+MgZn <sub>2</sub>	stable	Mg <sub>2</sub> Sr	MgZn <sub>2</sub>
Y	unstable	Y+MgY	Mg+CsCl	stable	Mg <sub>2</sub> Y	MgZn <sub>2</sub>
Zr	unstable	Mg+Zr	Mg+Mg	unstable	Mg+Zr	Mg+Mg
Ag	unstable	MgAg <sub>3</sub> +MgAg	Cu <sub>3</sub> Au+CsCl	unstable	MgAg+Mg <sub>25</sub> Ag <sub>8</sub>	CsCl+Mg <sub>26</sub> Ag <sub>7</sub>
In	unstable	Mg <sub>1.2</sub> In <sub>2.8</sub> +MgIn	Cu <sub>3</sub> Au+CuAu	unstable	Mg <sub>2</sub> In	Mg <sub>2</sub> In
Sn	unstable	Mg <sub>2</sub> Sn+L(Sn)	CaF <sub>2</sub> +L(Sn)	unstable	Mg <sub>2</sub> Sn	CaF <sub>2</sub>
Sb	unstable	Sb+Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	As+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	unstable	Mg+Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	Mg+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba	unstable	Ba+BaMg <sub>2</sub>	W+MgZn <sub>2</sub>	stable	BaMg <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>
La	unstable	La+MgLa	Nd+CsCl	stable	MgLa+Mg <sub>3</sub> La	CsCl+BiF <sub>3</sub>
Ce	unstable	Ce+MgCe	Cu+CsCl	unstable	MgCe+Mg <sub>3</sub> Ce	CsCl+BiF <sub>3</sub>
Pr	unstable	Pr+MgPr	Nd+CsCl	unstable	MgPr+Mg <sub>3</sub> Pr	CsCl+BiF <sub>3</sub>
Nd	unstable	Nd+MgNd	Nd+CsCl	unstable	MgNd+Mg <sub>3</sub> Nd	CsCl+BiF <sub>3</sub>
Pm	unstable	-	-	unstable	-	-
Sm	unstable	Sm+MgSm	Sm+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Sm	MgCu <sub>2</sub>
Eu	unstable	Eu+MgEu	W+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Eu	MgZn <sub>2</sub>
Gd	unstable	Gd+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Gd	MgCu <sub>2</sub>
Tb	unstable	Tb+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Tb	MgZn <sub>2</sub>
Dy	unstable	Dy+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Dy	MgZn <sub>2</sub>
Ho	unstable	Ho+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Ho	MgZn <sub>2</sub>
Er	unstable	Er+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Er	MgZn <sub>2</sub>
Tm	unstable	Tm+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Tm	MgZn <sub>2</sub>
Yb	unstable	Yb+Mg <sub>2</sub> Yb	Cu+MgZn <sub>2</sub>	unstable	Mg <sub>2</sub> Yb	MgZn <sub>2</sub>
Lu	unstable	Lu+MgGd	Mg+CsCl	unstable	Mg <sub>2</sub> Lu	MgZn <sub>2</sub>

---

## 2.2 長周期積層構造の形成過程の構造安定性

2.2 章では遷移状態計算手法(Solid state nudged elastic band 法)を用いて長周期積層構造の形成過程のエネルギー変化を求め、添加元素が長周期積層構造の形成メカニズムに与える影響を調査することを目標とした。

### 2.2.1 Solid state nudged elastic band(SSNEB)法

Solid state nudged elastic band 法は固体から固体への遷移の反応経路を計算する手法である[19]。この手法は原子の移動を伴う反応過程において、その反応経路を探索する nudged elastic band(NEB)法を原子の移動ではなく、構造相転移のような原子の移動に加えて格子も変化する反応を計算することができる。

この計算では、はじめに反応の始状態と終状態を用意する。そして始状態と終状態の中間の状態をいくつか用意する。各状態を NEB 法や SSNEB 法ではイメージと呼ぶ。この各イメージが仮想的なバネで接続されていると仮定して計算を行うことで、エネルギーが最小になるような反応経路を計算することができる。図 2.2.1 に各イメージが仮想的なバネで接続されている模式図を示す。図中のイメージ  $i$  について考える。 $F_i^\perp$  はポテンシャルエネルギー表面から受ける経路に対して垂直な力であり、 $F_{i+1,i}^{spring}$  と  $F_{i,i-1}^{spring}$  はイメージ間のバネの力である。エネルギーが最小になるような反応経路では  $F_i^\perp$  は 0 になり、 $F_{i+1,i}^{spring}$  と  $F_{i,i-1}^{spring}$  は等しくなる。これらの条件を満たす、原子配置、格子を探索することで、エネルギーが最小になるような反応経路を計算することができる。

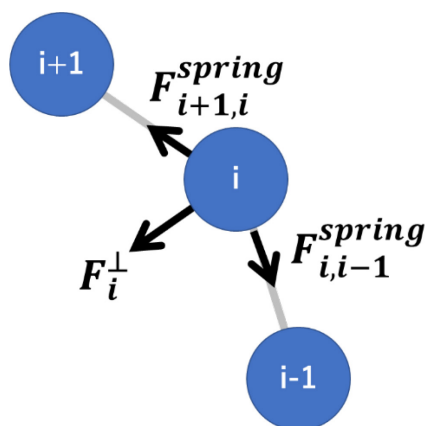


図 2.2.1 NEB、SSNEB 法の原理の模式図

---

以上の力の計算には反応座標(reaction coordinate)を定義する必要がある。NEB 方の場合には原子の移動を考えているので原子座標の変化で反応座標を定義している。しかし SSNEB 法では NEB 法と異なり、構造相転移を計算する。構造相転移では原子の移動だけでなく、ユニットセルの変形が起こりうる。そのため反応経路の反応座標を原子の移動だけで表すのは不十分である。そこで反応座標は SSNEB ではセルベクトルと原子座標の変化で記述される。しかしながら、セルベクトルと原子座標は異なる単位系なため、その 2 変数の次元を合わせるためにヤコビアン  $J$  が導入される[19]。これより、反応座標はひずみと原子座標のノルムとして、以下の式で表される。

$$\|\Delta R\| = \sqrt{J^2 \|\boldsymbol{\varepsilon}\|^2 + \|\Delta \mathbf{r}\|^2} \quad (2.2.1)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$  はセルベクトルの変化から定義されるひずみ、 $\Delta \mathbf{r}$  は原子座標の変化である。 $J$  は以下の式で定義される。

$$J = \sqrt{N}L, \quad L = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (2.2.2)$$

$N$  はユニットセル内に含まれる原子数、 $V$  はユニットセルの体積、 $L$  は原子間の平均距離である。以上から反応座標を定義し、エネルギーが最小になるような反応経路を計算している。

エネルギーカットオフは 500 eV, ブリルアンゾーン内の  $k$  点メッシュサイズは  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  で  $\Gamma$  点を中心にとりサンプリングした。フェルミ面に対する smearing method として Methfessel-Paxton 法を用い smearing width は 0.2 eV とした。エネルギーと力の収束の条件はそれぞれ  $10^{-5}$  eV と  $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$  とした。HCP-18R の Y と Zn ドープの計算(図 2-10)において力の収束が  $10^{-3} \text{ eV \AA}^{-1}$  では困難であったため  $2 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}^{-1}$  とした。



## 2.2.2 構造モデル

SSNEB 法を用いた計算では、まず始状態と終状態を定義する必要がある。図 2.2.2 に HCP-14H と HCP-18R の構造相転移の始状態と終状態の結晶構造モデルを示す。HCP-14H の場合は  $1 \times 1 \times 7$  の HCP のスーパーセル(積層パターン:ABABABABABABABA)を始状態とし、この始状態に積層欠陥が 7 レイヤーごとに導入されている 14H(積層パターン:ABABABA|CBCBCBC|A(ここで|は積層欠陥部を示す))を終状態とした。同様に HCP-18R の場合は  $1 \times 1 \times 9$  の HCP のスーパーセル(ABABABABABABABABABA)を始状態とし、この始状態に積層欠陥が 6 レイヤーごとに導入されている 18R(A|CBCBCB|ACACAC|BABABA)を終状態とした。18R のプリミティブセルは点線で示されている 6 レイヤーで表される。同様に、純 Mg の計算のために HCP-FCC、HCP-6H、HCP-10H、HCP-24R を作成し計算を行った。

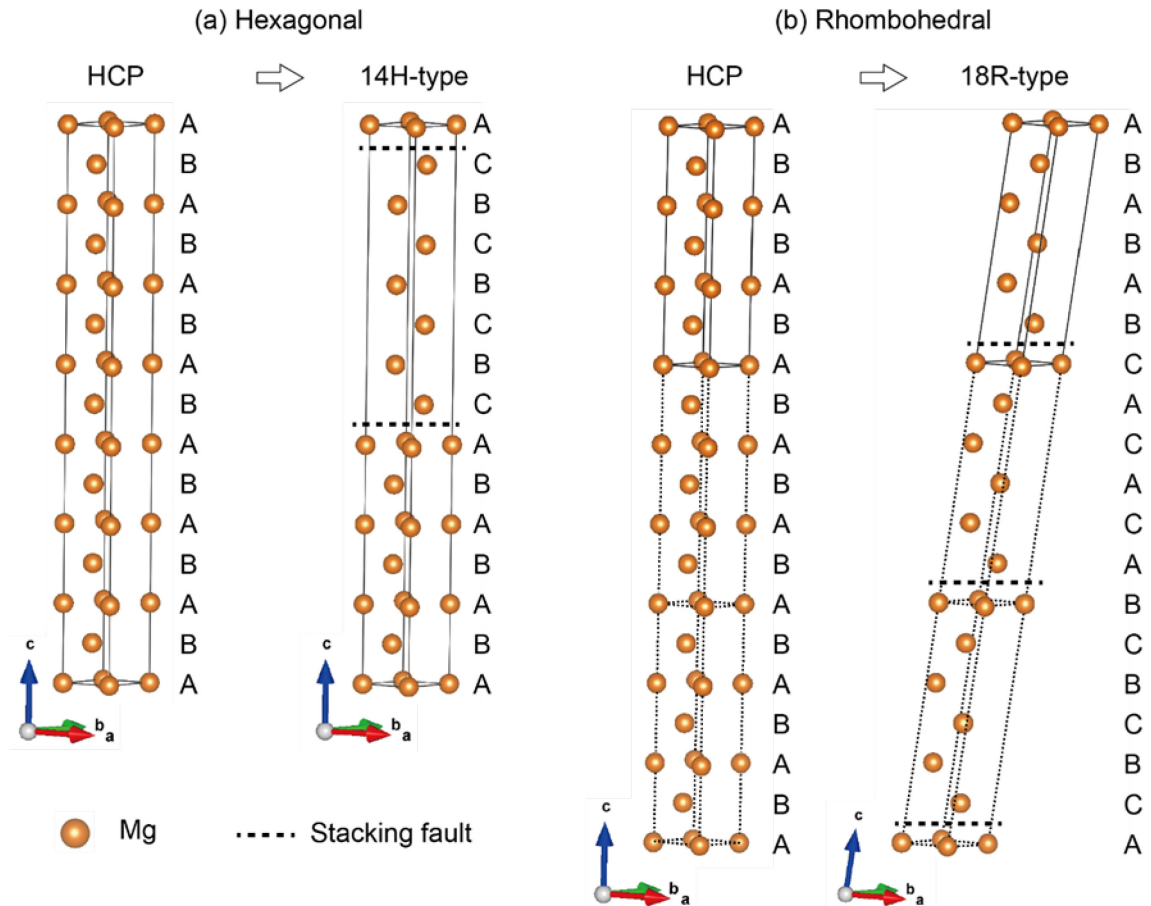


図 2.2.2 HCP-14H と HCP-18R の構造相転移の始状態と終状態の結晶構造モデル

次に添加元素が導入された結晶構造モデルを示す。図 2.2.3 が HCP-18R の場合に積層欠陥部に 2 レイヤーの添加元素が濃化しているモデルである。それぞれ Y のみ、Zn のみ、Y と Zn の両方をドーピングした場合の HCP と 18R 構造を示している。このモデルはプリミティブセルを用いており 18R が 6 レイヤーで構成されている。同様に 14H の場合のモデルを作成した。

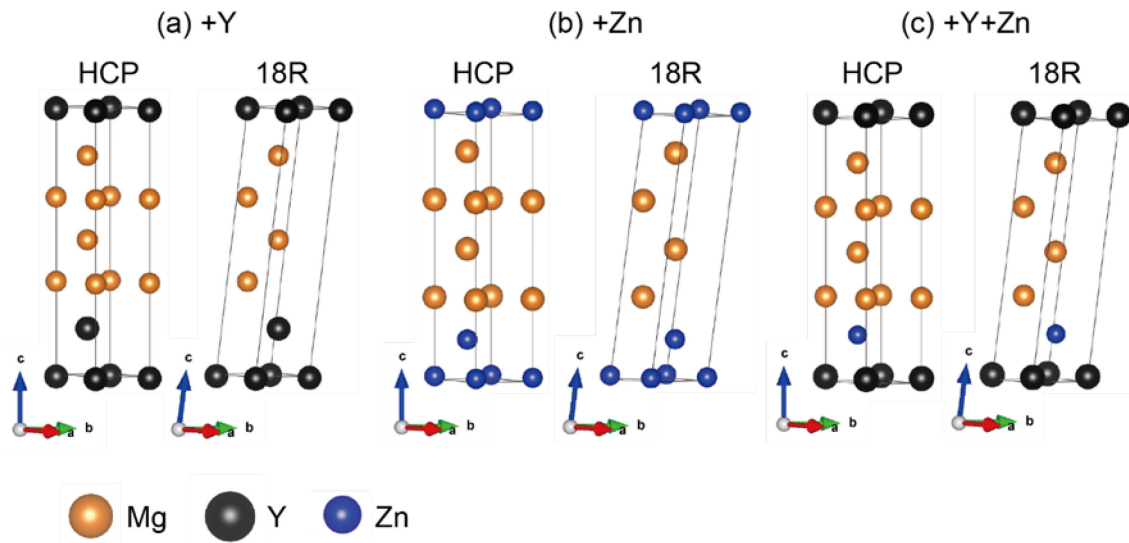


図 2.2.3 HCP-18R の場合に積層欠陥部に 2 レイヤーの添加元素が濃化しているモデル

## 2.2.3 結果と考察

### 2.2.3.1 純 Mg における長周期積層構造の形成過程

図 2.2.4 に純 Mg の場合の HCP から長周期積層構造への構造相転移にともなうエネルギー変化を示す。縦軸のエネルギー変化  $\Delta E$  は以下の式で計算した。

$$\Delta E = E_{\text{image}} - E_{\text{HCP}} \quad (2.2.3)$$

$E_{\text{image}}$  は原子 1 個当りの遷移状態の各イメージの全エネルギーであり、 $E_{\text{HCP}}$  は原子 1 個当りの HCP 構造の全エネルギーを示している。横軸の反応座標(reaction coordinate)は式(2.2.1)で定義されている。

図から始状態の HCP の場合が最も安定な状態であることがわかる。これは実験でわ

っている安定性と整合している。終状態の安定性を表す始状態と終状態のエネルギー差を  $\Delta E_{\text{stable}}$  とした。HCP-FCC の場合の  $\Delta E_{\text{stable}}$  は 13 meV であった。これを計算データベースと比較すると、Material Project では 11 meV, Open Quantum Materials Database では 13 meV であり、本研究結果と整合している。FCC を除くと、HCP-長周期積層構造の  $\Delta E_{\text{stable}}$  は 5 meV 以下である。活性化エネルギー  $E_a$  は短周期の FCC と 6H の場合に比較的大きく、それら以外の比較的長周期のものは 10 meV 以下である。鉄の FCC-HCP の構造相転移の計算値は 50 meV 程度であることから Mg-長周期構造の活性化エネルギーは鉄の場合より小さい[7]。  $\Delta E_{\text{stable}}$  は長周期のものほど小さくなっており、これは積層欠陥の間隔の増加に伴う長周期化により HCP 構造の積層(ABAB...)に近づくためである。

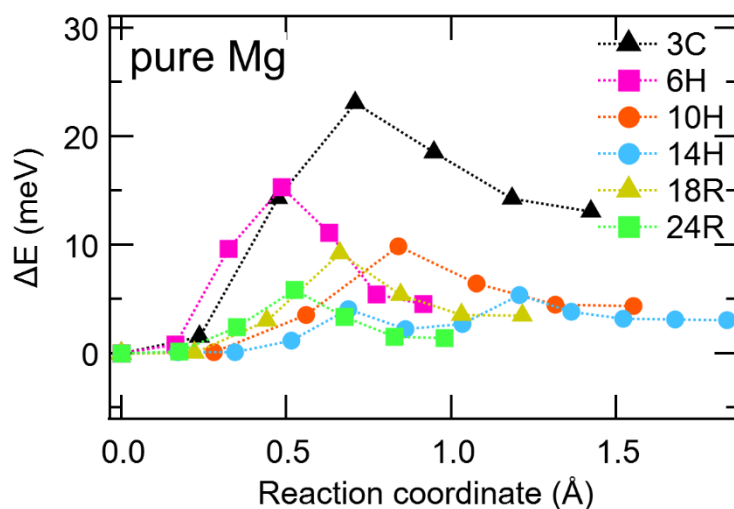


図 2.2.4 純 Mg の HCP-長周期積層構造への構造相転移にともなうエネルギー変化

### 2.2.3.2 添加元素による形成過程への影響

次に HCP から 14H、18R、24R 構造への構造相転移に伴う Zn や Y の効果を確認めた。図 2.2.5 は Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の HCP から 14H、18R、24R のエネルギー変化を示す。黄色で示されている Zn ドープの場合、純 Mg の場合と比較すると活性化エネルギーが大きく、長周期積層構造は不安定である。赤で示されている Y と Zn の両ドープの場合、活性化エネルギーが大きく、長周期積層構造の安定性は純 Mg と同程度である。青で示されている Y ドープの場合、活性化エネルギーは純 Mg と同程度、長周期積層構造は HCP よりも安定化している。Y ドープの場合、終状態の安定性を表す始状態と終状態のエネルギー差  $\Delta E_{\text{stable}}$  が負になっている。これは明らかに Y の場合に積層欠陥が導入されやすくなることを示している。

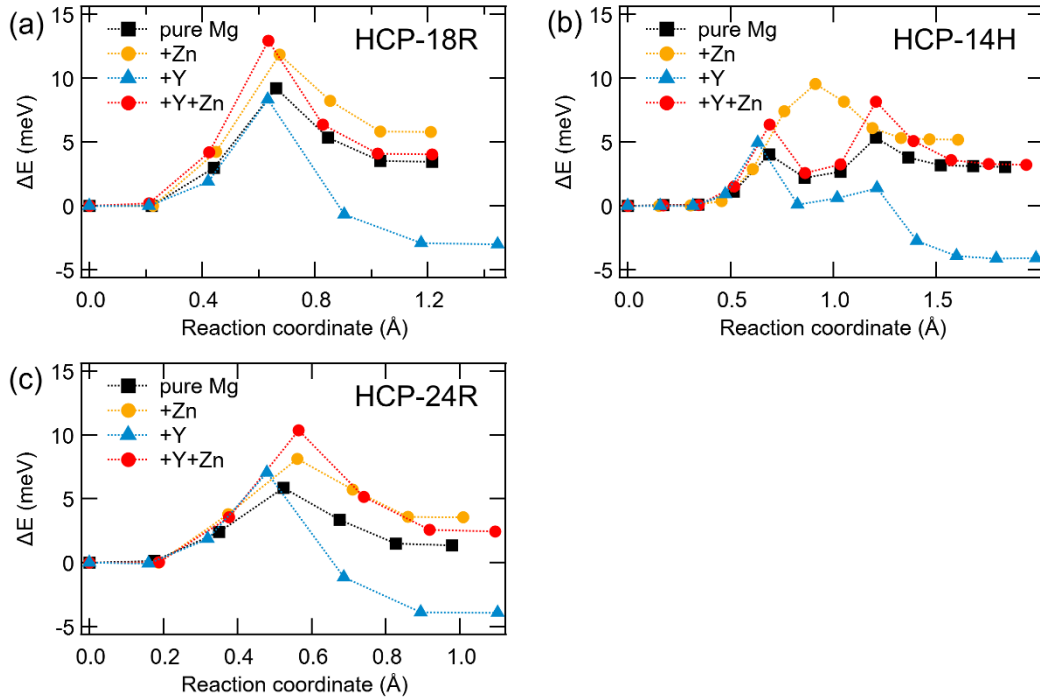


図 2.2.5 Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の HCP から 14H、18R、24R のエネルギー変化

図 2.2.5 の HCP-14H の遷移状態において、2 つのピークが認められる。これは 14H 構造のユニットセルには 2 つの積層欠陥が導入されており、これらの積層欠陥が 2 段階に分かれて導入されたことに起因している。このような中間状態の形成が長周期構造形成へ及ぼす影響についての確認を行うために、中間状態を考慮したモデルを作成し、HCP-14H, -18R の計算を行った。18R は図 2.2.3 のモデルを 1x1x3 に拡張したスーパーセル、14H は図 2.2.2 のユニットセルを用いて、18R では 2 つの中間状態、14H では 1 つの中間状態を作成した。HCP-18R では HCP-中間状態の 1 つ目、中間状態の 1 つ目-中間状態の 2 つ目、中間状態の 2 つ目-18R の 3 区間を、同様にして 14H では 2 区間を計算して中間状態を考慮した HCP-14H, -18R の遷移状態計算を行った。図 2.2.6 は Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の中間状態を考慮した HCP から 14H, 18R のエネルギー変化を示す。HCP-18R の場合に 3 つの積層欠陥形成に対応する 3 つのピークが確認でき、14H も同様に 2 つのピークが確認できる。これらは中間状態を仮定していない図 2.2.5 の場合と活性化エネルギー、 $\Delta E_{\text{stable}}$  共に同様の傾向である。中間状態を考慮した場合も、Y の場合に明らかに  $\Delta E_{\text{stable}}$  が減少し、Y の濃化した部分で積層欠陥が形成しやすいことを示している。これらより、積層欠陥が導入されるパターンの違いは添加元素の効果を確認する上では影響はないことが明らかとなった。

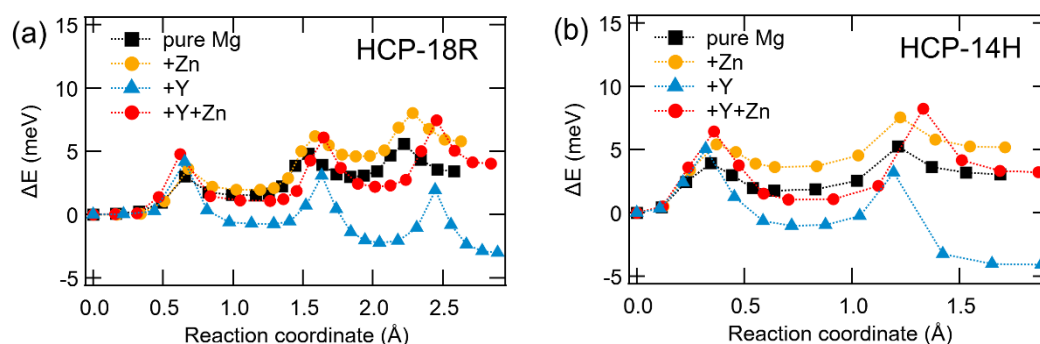


図 2.2.6 Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の中間状態を考慮した HCP から 14H, 18R のエネルギー変化

Mg-Gd-Al 三元系でも長周期積層構造が確認されている。この Mg-Gd-Al 三元系では Y のように希土類元素である Gd が積層欠陥形成に寄与しているものと推測できる。図 2.2.7 に Gd ドープの場合の HCP-18R の遷移状態のエネルギー変化を示しており、純 Mg、Zn ドープ、Y ドープの場合と比較している。Gd の場合は Y の場合と同様に  $\Delta E_{\text{stable}}$  が減少していることから、Gd レイヤーが積層欠陥形成を促進させることが分かった。

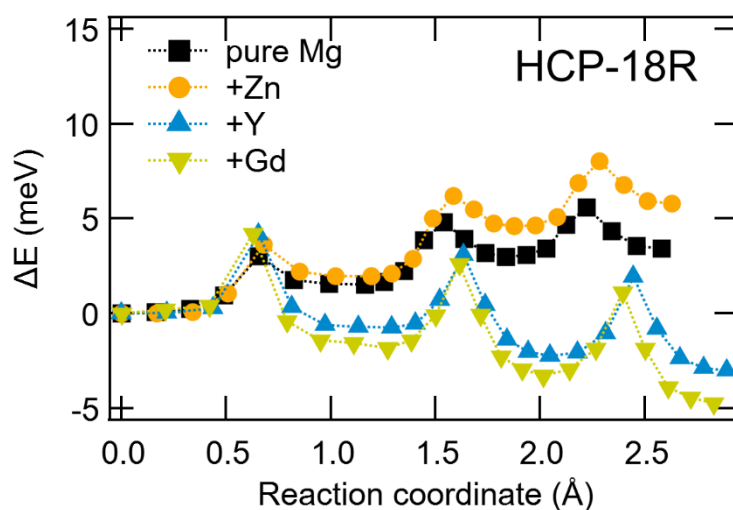


図 2.2.7 Gd ドープの場合の HCP-18R の遷移状態のエネルギー変化と純 Mg、Zn ドープ、Y ドープの場合のエネルギー変化との比較

---

### 2.2.3.3 計算結果のまとめ

本研究で行った SSNEB の結果を図 2.2.8 に示す。中間状態を考慮した結果を HCP-18R の場合は 3-step、HCP-14H の場合は 2-step として示し、中間状態を考慮していないものは 1-step とした。図 2.2.8 の  $\Delta E_{\text{stable}}$  は終状態の安定性を示している。そして、長周期積層構造の形成のエネルギー障壁を考えるために、2 種類の活性化エネルギーを定義した。一つは各ピークにおける最も高いエネルギー障壁を  $\Delta E_a$  とし、一方は各エネルギー障壁の和をとり  $\Delta E_{\text{sum}}$  とした。 $\Delta E_a$  は低温で複数の積層欠陥が段階的に形成する際に必要なエネルギーであり、 $\Delta E_{\text{sum}}$  は高温で複数の積層欠陥が同時に形成する際のエネルギーに対応する。

純 Mg の場合と比較すると、Zn ドープは少し高い  $\Delta E_{\text{stable}}$  を示し、Zn と Y の両方をドープした場合は同程度の  $\Delta E_{\text{stable}}$  であり、Y ドープの場合は低い  $\Delta E_{\text{stable}}$  を示す。このことから、Y の効果による  $\Delta E_{\text{stable}}$  の減少は明らかである。図から Zn ドープと Zn と Y ドープの場合は少し高い  $\Delta E_a$  であり、Y ドープの場合は同程度の  $\Delta E_a$  である。図の  $\Delta E_{\text{sum}}$  でまとめた結果は  $\Delta E_a$  と同様の傾向を示している。このことから、活性化エネルギーへの添加元素の効果は小さいことが明らかとなった。また、Gd は Y と同様の傾向を示しており、Y と Gd が長周期積層構造の積層欠陥形成を促進する効果があることが明らかとなった。

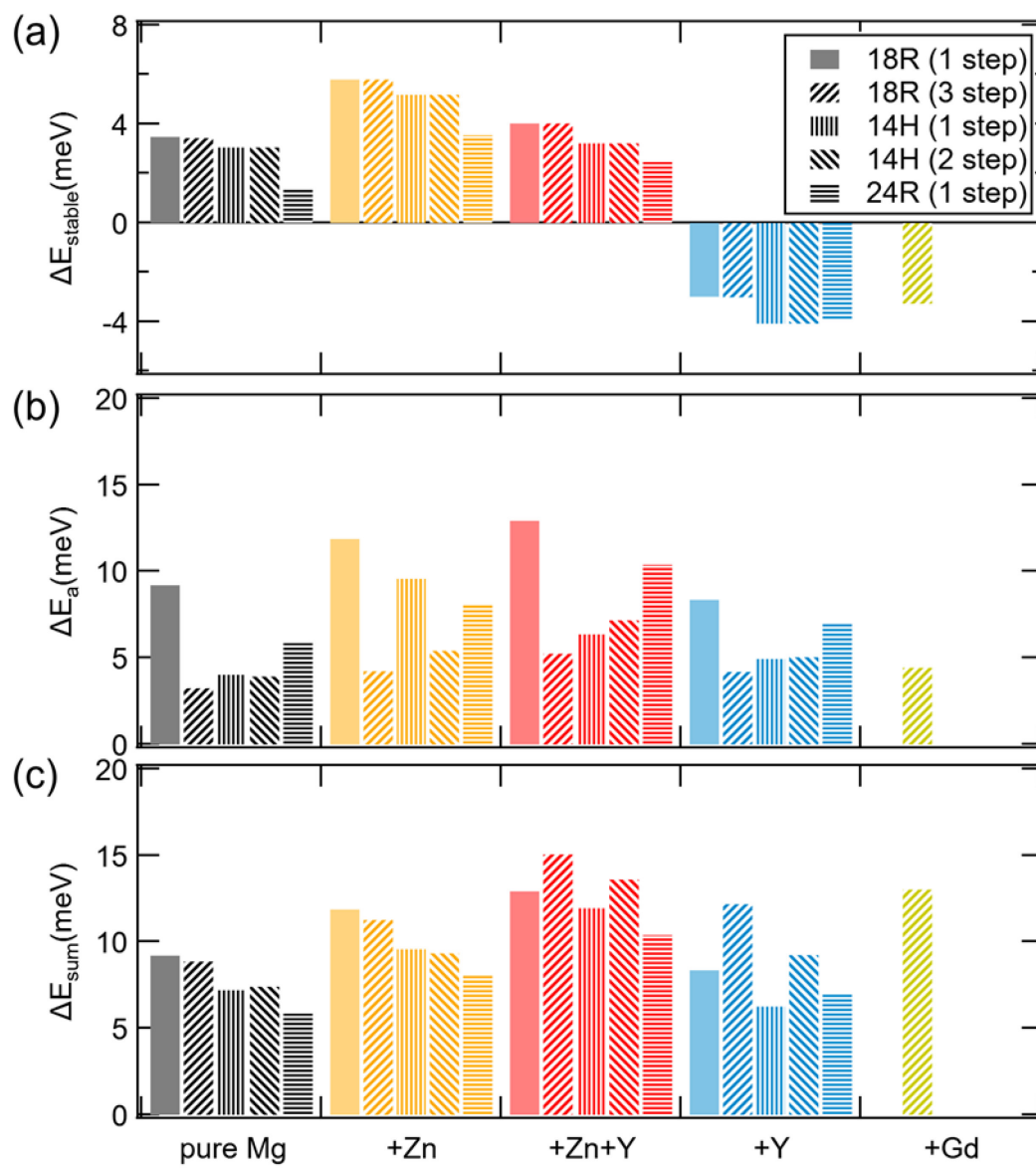


図 2.2.8 SSNEB 計算のまとめ



---

#### 2.2.3.4 添加元素と構造安定性

Y が積層欠陥を促進するという効果の起源を明らかにするために、本研究では Y レイヤーが HCP-Mg レイヤーから受ける化学的圧力 (Chemical pressure) を考えた。Y と Mg は基底状態では HCP 構造が安定構造であり、その格子定数は Mg が  $a=3.2125(5)$ ,  $c=5.2132(8)$ 、Y が  $a=3.6474(7)$ ,  $c=5.7306(8)$  である。Mg の方が Y より格子定数が小さく、格子のミスマッチがある。この格子ミスマッチにより Mg レイヤー中に濃化している Y レイヤーは圧縮の力を受けていると考えられる。つまり、Y レイヤーは格子サイズの違いに起因する擬似的な圧力を受けている。この圧力を外部から加えられる圧力と区別して、化学的圧力という。しかし、そのような化学的圧力の効果を長周期構造中で求めることは Y レイヤー部分の体積やその部分にかかる圧力を定義することが難しいため困難である。そこで本研究では化学的圧力の影響をシンプルなモデルである HCP や FCC 構造のエネルギーの体積依存性から求めた。

上記の仮定より化学的圧力を求めるために Y の HCP と FCC 構造のエネルギーの体積依存性を  $P = -8 \text{ GPa}$  から  $50 \text{ GPa}$  の範囲で  $2 \text{ GPa}$  のステップで求めた。図 2.2.9 が求めた Y の HCP と FCC 構造のエネルギーの体積依存性である。図中の  $V_{\text{Mg}}$  は Mg-HCP の実験から求められている体積、 $V_Y$  は Y-HCP の実験から求められている体積である。図を見ると  $V_Y$  の場合に HCP が安定であり、体積が小さくなり  $V_{\text{Mg}}$  の体積になると FCC が安定化している。これは化学的圧力による積層欠陥部 (FCC の積層) の安定化を示している。

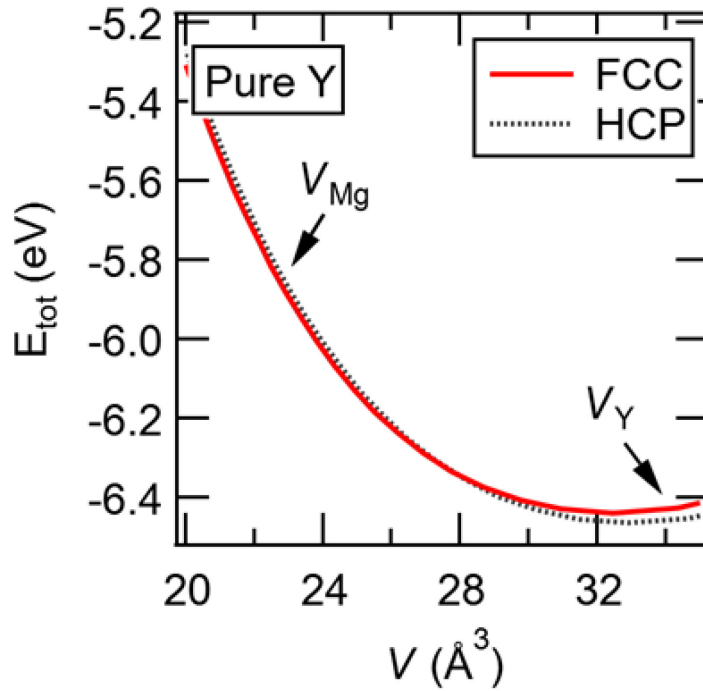


図 2.2.9 Y の HCP と FCC 構造のエネルギーの体積依存性

また、実験では 50 GPa 以下の領域で HCP→Sm type→double HCP→mixed (double HCP+FCC)→distorted FCC という構造相転移が報告されている[88]。そのような構造相転移は HCP 構造に積層欠陥が導入されるため形成する。これらより、Y は化学的圧力下において、HCP よりも FCC の積層のほうが安定であるため、長周期積層構造において局所的に FCC の積層となり、積層欠陥形成が起こる。Gd も同様に圧力下で積層欠陥形成の報告があることから、化学的圧力の効果により積層欠陥形成を起こすと考えられる[89]。したがって、Y や Gd のような希土類元素が積層欠陥形成の要因であるといえる。実験的にも Y は Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm への置換例が報告されている[90]。以上より、化学的圧力により積層欠陥が形成しやすくなる元素が Y の置換候補として挙げることができる。

一方  $\Delta E_a$  や  $\Delta E_{\text{stable}}$  を増加させる Zn の役割の詳細は明らかではない。Zn は HCP 構造だが、 $c/a$  が大きく異なることから[91]、Mg と Zn の HCP 構造には大きな格子ミス

---

マッチがある。このことが $\Delta E_a$ や $\Delta E_{\text{stable}}$ の増加の要因と思われる。先行研究ではZnと希土類元素はFCCとHCPの化学ポテンシャル差により積層欠陥部分に偏析すると報告されている[92]。このような化学ポテンシャル差による現象は鈴木効果と呼ばれる[93]。したがって、Znは積層欠陥形成よりも積層欠陥部分への偏析に寄与していると考えられる。

---

## 2.3 小括

第一原理計算を用いてラーベス構造の構造安定性について評価を行った。生成エンタルピーの評価とフォノン分散による評価から、物質の静的、動的な安定性を評価することができた。この安定性の評価は実験と整合しており、安定な物質と不安定な物質に加え、実験的に確認することの困難な準安定な物質も計算より明らかにすることができた。さらに有限温度の情報として自由エネルギーを算出した。また、構造安定性や熱力学的特性を系統的に求めており、Mg ラーベス構造についてのデータベースを構築できた。Zn 以外に Al、Co、Ni、Cu、Ca、Sr、Y、Ba、La の場合にラーベス構造が形成することを示した。

SSNEB 法と第一原理計算を用いて長周期積層構造の積層欠陥形成について調べることとで、添加元素が長周期積層構造の形成に与える影響を明らかにした。純 Mg の HCP から長周期構造への構造相転移のエネルギー変化を計算すると 10H、14H、18R、24R は活性化エネルギーが低いことがわかった。これらの長周期積層構造は有限温度で形成する可能性があるといえる。次に HCP から 14H、18R、24R 構造への構造相転移に対する Zn や Y の効果を調査した。Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の HCP から 14H、18R、24R のエネルギー変化を計算し、そのエネルギープロファイルから Y の濃化しているレイヤーにより積層欠陥が生成し易くなることを明らかにした。この長周期積層構造中の Y が積層欠陥形成を促進している要因として、純 Y に積層欠陥が導入されやすいという性質を考えた。高圧環境で純 Y に積層欠陥が導入されているという実験報告があり、第一原理計算より純 Y は高圧環境で HCP よりも FCC の方が安定である。これらは長周期積層構造中の Y 濃化層が Mg-HCP より化学的圧力を受けることで積層欠陥が導入され長周期積層構造が形成することを示唆している。本研究の結果は長周期積層構造形成メカニズムの中でも重要な積層欠陥形成に対する新たな知見であり、Y に代わる元素の探索指針となる。

---

### 3 ハライドペロブスカイトの構造安定性

本章ではハライドペロブスカイトの構造安定性についてフォノン計算を用いて議論を行う。そして、そのフォノン計算から格子熱伝導率を求め、ハライドペロブスカイトの示す低熱伝導率性について調査を行った。ハライドペロブスカイトの中でも A サイトに  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$  が位置している MA 系ハライドペロブスカイトと A サイトに Cs が位置している Cs 系ハライドペロブスカイトの計算を行った。

#### 3.1 フォノン計算と格子熱伝導率計算

緩和時間を用いて、等方的な結晶を仮定したドルーデ理論によると格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  は以下の式で表される[64,94]。

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_v l v \quad (3.1.1)$$

$C_v$  は定積比熱、 $l$  は平均自由行程、 $v$  は群速度である。これらは第一原理フォノン計算において求めることができる量である。平均自由行程  $l$  は群速度と緩和時間  $\tau$  より以下のように定義される。

$$l = v \tau \quad (3.1.2)$$

上記式の各量は平均値を用いるが、第一原理計算ではフォノンモードごとに各量を求めることができる。よって各モード  $\lambda$  で求めた量を用いると以下の式で格子熱伝導率は表される。

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} v_{\lambda} \tau_{\lambda} \quad (3.1.3)$$

ここで、 $V$  はユニットセルの体積、 $C_{\lambda}$  はモード  $\lambda$  の定積比熱、 $\tau_{\lambda}$  はモード  $\lambda$  の緩和時間、 $v_{\lambda}$  はモード  $\lambda$  の群速度である。定積比熱  $C_v$  は内部エネルギー  $U$  を単位温度変化させるために必要なエネルギーなので以下の式で表される。

---


$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (3.1.4)$$

ここで、 $T$  は温度である。また、群速度  $v$  は分散関係の傾きであるため以下の式で表される。

$$v = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (3.1.5)$$

$\omega$  は振動数、 $k$  は波数ベクトルである。緩和時間はフォノン-フォノンの散乱によるフォノン同士の衝突確率を表す自己エネルギーの虚部  $\Gamma$  より求まる。緩和時間  $\tau$  は自己エネルギーの虚部  $\Gamma$  を用いて以下の式で表される[16]。

$$\tau = \frac{1}{2\Gamma(\omega)} \quad (3.1.6)$$

$\Gamma$  は 3 フォノン散乱確率を表しており、3 次の力の定数より求まる。

ハライドペロブスカイトのフォノン計算の条件を示す。フォノン分散のための第一原理計算のエネルギーカットオフは 400 eV、ブリルアンゾーン内の  $k$  点メッシュサイズは  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  で  $\Gamma$  点を中心にとりサンプリングした。ハライドペロブスカイトは半導体であるため、フェルミ面に対する smearing method として Gaussian 法を用い smearing width は 0.05 eV とした。エネルギーの収束の条件は  $10^{-8}$  eV とした。計算に用いたスーパーセルは  $2 \times 2 \times 2$  のセルを用い、Finite displacement 法の原子変位  $0.03 \text{ \AA}$  とした。

### 3.1.1 計算例

格子熱伝導率の計算例として Si と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  について示す。Si はダイヤモンド構造、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は Te と Bi の層が交互に積層している空間群 R-3m (166) の構造の格子熱伝導率を計算した。まず、図 3.1.1 に Si の格子熱伝導率の温度依存性を示す。横軸が温度、縦軸が格子熱伝導率である。実線が計算結果、点が実験値である。フォノン計算から求め

た計算値と実験値[95]を比較すると、よく整合しており、第一原理計算において良い精度で格子熱伝導率を計算できることがわかった。次に、図 3.1.2 に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の格子熱伝導率の温度依存性を示す。 $\kappa_{xx}$  が  $ab$  面内の格子熱伝導率を表し、 $\kappa_{zz}$  が  $c$  軸方向の格子熱伝導率を表す。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は六方晶系の層状構造であり、 $ab$  面内と  $c$  軸方向で格子熱伝導率が異なる。そのため  $\kappa_{xx}$  が  $\kappa_{zz}$  より大きいことはもっともらしい結果である。先行研究においても、本研究と同様に  $\kappa_{xx}$  が  $\kappa_{zz}$  より大きいことを示している[96]。

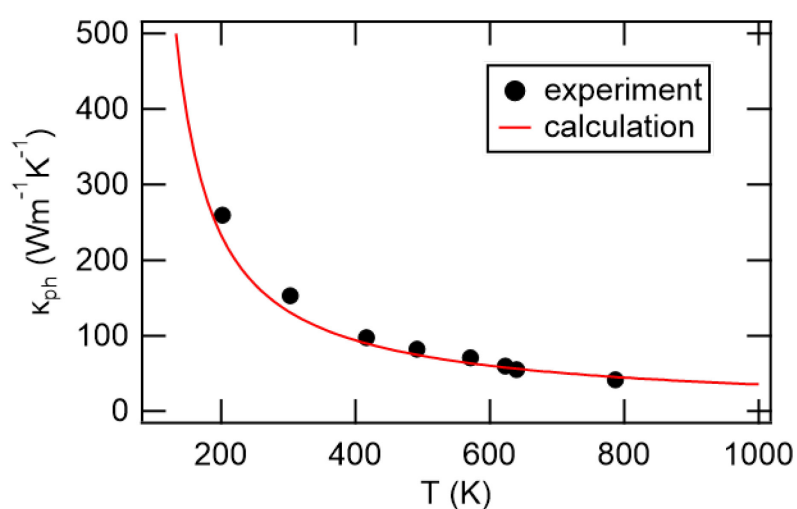


図 3.1.1 Si の格子熱伝導率の温度依存性

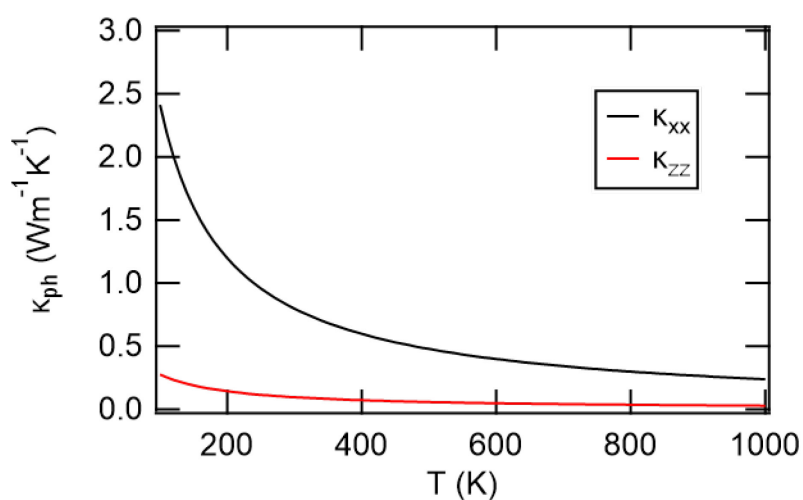


図 3.1.2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の格子熱伝導率の温度依存性

---

## 3.2 Self-consistent phonon 理論

SCPH 理論は調和近似において含めていない非調和の効果を取り入れ、フォノン計算を行う手法である。そのために `alamode` コードを用いた[17,18]。この手法において非調和の効果を取り入れるために 4 次の力の定数を求める必要がある。それにより、調和近似による $\omega$ を用いて非調和効果が繰り込まれた振動数 $\Omega$ が以下の式で求まる。

$$\Omega^2 = \omega^2 + 2\Omega_{in}I(\Omega_{in}), \quad (3.2.1)$$

$I$ は 4 次の力の定数から求めることのできるフォノンの自己エネルギーである。右辺の第 2 項は調和近似に非調和な効果を取り入れるための補正項である。これは以下のように自己無撞着(self-consistent)に解くことができる。

- I. まず、調和近似では取り扱っていない式(2.1.3)中の非調和項の 4 次の力の定数 $\Phi_{i,j,k,l}$ を求める。
- II. 非調和効果が繰り込まれた振動数の初期値 $\Omega_{in}$ と 4 次の力の定数 $\Phi_{i,j,k,l}$ より $I(\Omega_{in})$ から式(3.2.1)の右辺第二項の補正項を求める。それにより左辺の非調和効果が繰り込まれた振動数 $\Omega$ が求まる。 $\omega$ は調和近似の計算から求めることのできるフォノン振動数である。
- III.  $\Omega_{in}$ と $\Omega$ を比較し、その差がしきい値以下になったときの $\Omega$ が $\omega$ に非調和効果が繰り込まれたフォノン振動数である。差がしきい値以上の場合は $\Omega_{in}$ を更新し、更新した $\Omega_{in}$ を式(3.2.1)に再度与える。これを $\Omega_{in}$ と $\Omega$ の差がしきい値以下になるまで繰り返し行う。

以上のように調和近似より求めた $\omega$ と 4 次の力の定数 $\Phi$ を求めることで自己無撞着的に非調和効果が繰り込まれたフォノン振動数 $\Omega$ を求めることができる。したがって、4 次の力の定数を精密に求める必要がある。



---

### 3.2.1 4 次の力の定数の導出法の比較

本研究では 4 次の力の定数を求める上で、本研究では finite displacement 法と第一原理計算分子動力学法より力の定数を求める手法の 2 種類を用いた。

#### ①finite displacement 法による導出

これまでの調和近似による計算では 2.1.2 章のような finite displacement 法を用いて力の定数を求めてきた。finite displacement 法はこれまでのフォノン計算において力の定数を求めるための一般的な手法であり、Si などの物質について精密な計算を行うことのできる手法として知られている。この finite displacement 法ではある原子に一定の変位を与えた構造の各原子のヘルマン・ファインマン力と原子変位のデータセットから力の定数を求める計算を行っている。

#### ②第一原理計算分子動力学法を援用した導出

一方で、finite displacement 法ではない方法で力の定数を求める手法が、近年提案されている[17,97]。その手法では、任意の変位が与えられた構造の各原子のヘルマン・ファインマン力と原子変位のデータセットを用意することで力の定数を求めることができる。この手法では最小二乗法を用いて力の定数  $\Phi$  をヘルマン・ファインマン力  $F$ 、原子変位  $u$  の行列  $A$  より以下の式で求める。

$$\Phi = \arg \min_{\Phi} \|A\Phi - F\|_2^2 \quad (3.2.2)$$

この式の  $\arg \min_{\Phi}$  は  $\|A\Phi - F\|_2^2$  が最小値をとるときの  $\Phi$  を求めるという意味であり、

$\|A\Phi - F\|_2^2$  は 2 次ノルムの 2 乗を意味している。M 次元のベクトル  $x$  の  $p$  次ノルムは以下で定義される。

$$\|x\|_p = \sqrt[p]{|x_1|^p + \cdots |x_n|^p} \quad (3.2.3)$$

この手法には、任意の変位が与えられた構造の各原子のヘルマン・ファインマン力と

---

原子変位のデータセットが必要である。このときに作成するデータセットの変位は、できるだけエネルギー的に低い状態を多く含むデータセットが良い。なぜならば、エネルギーの高い状態は現実的に起こりうる確率が低く、そのような状態を多く取り入れてしまうと力の定数がうまく計算できないためである。

そのようなデータセットの作成には第一原理分子動力学法が最適である。第一原理分子動力学法は指定した温度での原子の運動のシミュレーションを行うことができる。そのため、エネルギー的に低い状態を多く含むデータセットになる。この第一原理分子動力学法の各時間でのスナップショットより、任意の変位が与えられた構造を多数作成できる。その各スナップショットを精密に第一原理計算することでヘルマン・ファインマン力を求める。この方法によって4次の力の定数の推定に必要なデータセットを作成することができる。SCPH 計算において、以上の2手法より4次の力の定数を求め、フォノン分散と格子熱伝導率の計算を行った。

ここで、以上のフォノン計算における  $n$  次の力の定数の利用先をまとめる。調和近似においては2次の力の定数を求めることでフォノン分散が求まる。格子熱伝導率は3次の力の定数より求まり、SCPH 理論では2次と4次の力の定数を用いる。

---

### 3.3 結果と考察

まずは、MA 系ハライドペロブスカイトについて調和近似の範囲で計算を行った。次に Cs 系のハライドペロブスカイトは調和近似で計算を行い、その後 SCPH 理論を用いて調和近似を越えたフォノン計算を行うことで精密な格子熱伝導率を求めた。

#### 3.3.1 MA 系ハライドペロブスカイト

ハライドペロブスカイトの中でも A サイトに  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$  が位置している MA 系のハライドペロブスカイトの格子振動計算を行った。MA 系のハライドペロブスカイトは調和近似の範囲で計算を行った。

図 3.3.1 に  $\text{MASnI}_3$  のフォノン分散と状態密度を示す。横軸の波数ベクトルの各点は  $\Gamma(0, 0, 0)$ 、 $\text{R}(0.5, 0.5, 0.5)$ 、 $\text{M}(0.5, 0.5, 0)$ 、 $\text{X}(0.5, 0, 0)$  である。負の振動数があることから、0 K ではこの構造は不安定であるといえる。また、数十から 100 THz の高振動数のフォノンが現れている。状態密度から MA に起因する高振動数のモード (10 THz 以上) が現れており、Sn や I はそのような高振動数には存在しないことがわかる。MA は  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  であり軽元素の水素を含有している。このことから他の構成元素と比べ非常に軽い水素原子に起因して高い振動数のフォノンが現れている。これは先行研究ともよく整合している [98]。鉄水素化物の計算においても水素原子は数十 THz の振動モードを示している [8]。

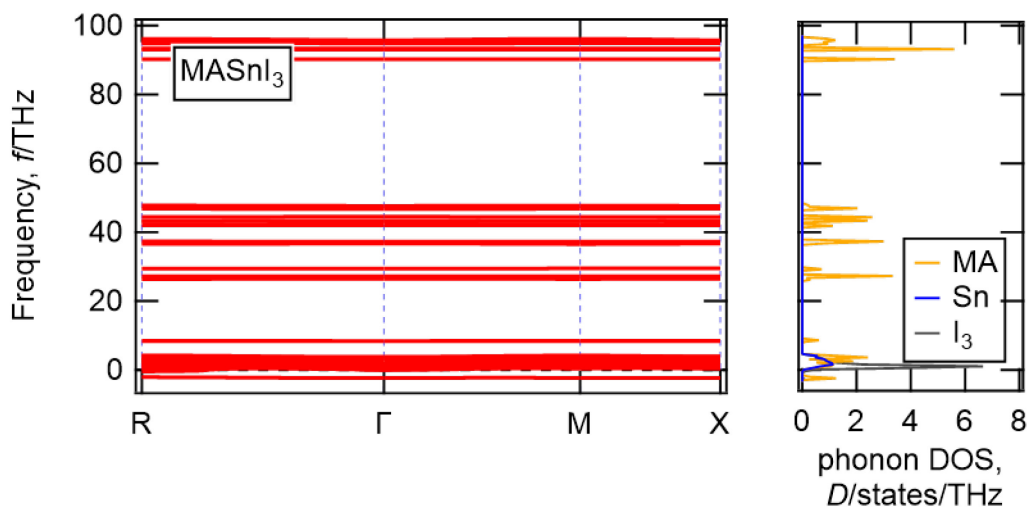


図 3.3.1  $\text{MASnI}_3$  のフォノン分散曲線

$\text{MASnI}_3$  の他にも  $\text{MAPbI}_3$  や  $\text{MASnBr}_3$  を計算した。これらも MA に起因する高振動数のモードが確認された。しかしながら、格子熱伝導率に関するモードは低い振動数のものである。そのため、MA 以外の B サイトや X サイトの関与している 5 THz 以下のフォノンモードに着目するために低振動数の部分を拡大した。

図 3.3.2 は低振動数の部分を拡大した  $\text{MASnI}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{MASnBr}_3$  のフォノン分散と状態密度である。負の振動モードがあるため、 $T=0$  においてこの構造は動的に不安定であることがわかる。また状態密度より -2 THz 付近の振動モードは MA に由来し、0 THz 付近の負の振動モードは I や Br に由来している。MA は本研究モデルのように 1 方向に規則化しておらず、実際の結晶では MA 分子が様々な方向を向いていると予測できる。したがって、MA の不安定性は MA 分子が回転することで安定化することを示している。X サイトの原子の不安定性はペロブスカイト構造の B サイトの原子を中心として X サイトが頂点の 8 面体が回転する振動を示しており、この 8 面体が回転し構造相転移することを示唆している [65]。

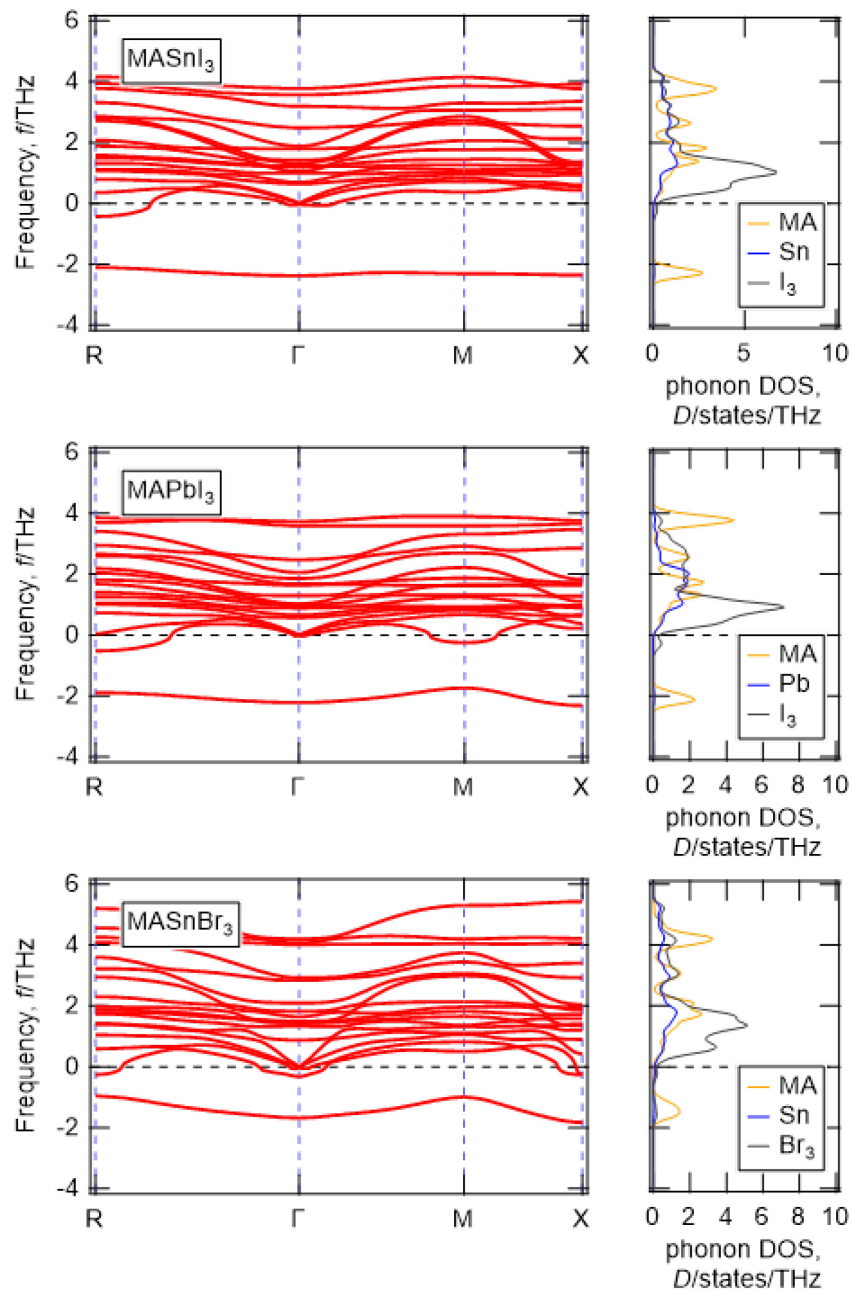


図 3.3.2 低振動数の部分を拡大した  $\text{MASnI}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{MASnBr}_3$  のフォノン分散と状態密度(6 THz まで)

以上の MA 系ハライドペロブスカイトの格子熱伝導率を計算した。虚数の振動数モードがあるため正のモードだけを使い、格子熱伝導率を計算した。図 3.3.3 はその時の格子熱伝導率の温度依存性を示す。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と比べると格子熱伝導率は 10 分の 1 であり、かなり低い格子熱伝導率であると言える。また、先行研究による斜方晶  $\text{MAPbI}_3$  は  $0.05 \text{ W/mK}$  であり、本研究と同じオーダーである [67]。本研究による格子熱伝導率計算は、虚数モードがあるため、精密な計算とは言えないが、MA 系ハライドペロブスカイトが十分に小さな格子熱伝導率を示すことが分かった。

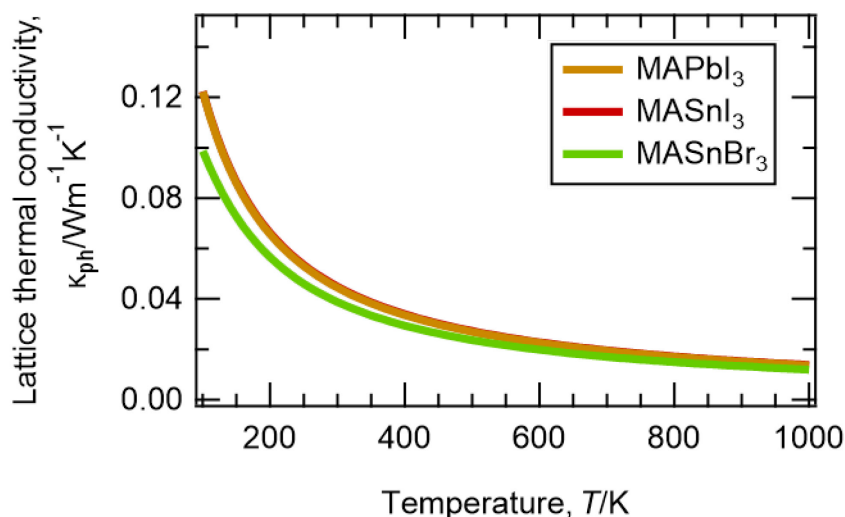


図 3.3.3  $\text{MASnI}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{MASnBr}_3$  の格子熱伝導率

### 3.3.2 Cs 系ハライドペロブスカイト

A サイトを Cs とした場合の Cs 系ハライドペロブスカイトについて、まずは調和近似に基づき計算を行った。図 3.3.4 に CsSnI<sub>3</sub> の調和近似によるフォノン分散関係とフォノン状態密度を示す。横軸の波数ベクトルの各点は  $\Gamma$  (0,0,0)、R(0.5,0.5,0.5)、M(0.5,0.5,0)、X(0.5,0,0) である。調和近似の場合は M, R 点で不安定なモードが現れている。これは  $T=0$  において、この物質は正方晶ペロブスカイト構造を保たずに別の構造へと構造相転移すると考えることができる。フォノン状態密度より、不安定構造に起因しているのは I であることがわかる。このことから、MA 系のハライドペロブスカイトと同様に、I の不安定性に起因して低温で構造相転移が起こることを示唆している。

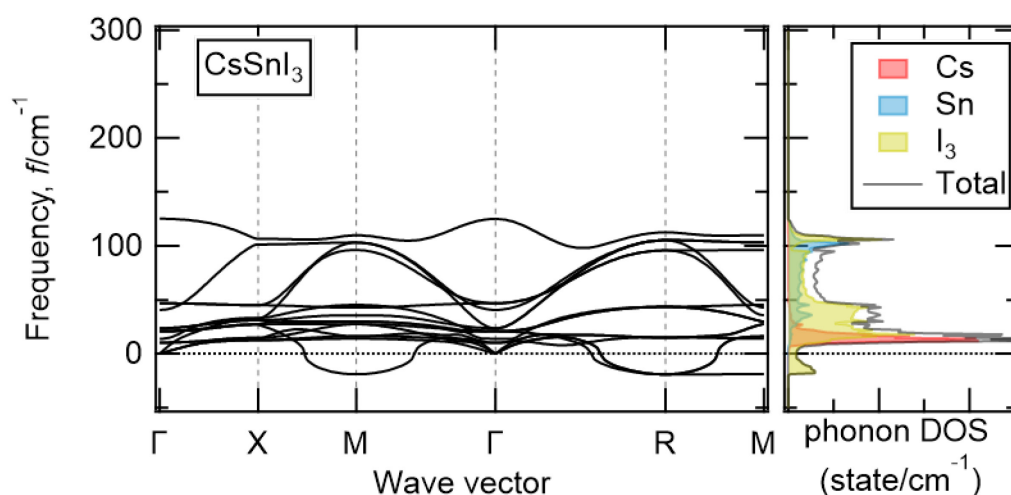


図 3.3.4 調和近似によるペロブスカイト化合物のフォノン分散関係

同様にして、CsSnCl<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> のフォノン分散とフォノン状態密度を求めた。図 3.3.5 に CsSnCl<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> のフォノン分散とフォノン状態密度を示す。CsSnI<sub>3</sub> の場合と同様に虚数モードがあり、M 点や R 点での不安定化が大きい。フォノン状態密度より、X サイトの原子が虚数モードに寄与していることが不安定性の要因であると示唆される。Cs 系ハライドペロブスカイトの計算より、元素に依存せず立方晶ペロブスカイト構造は  $T=0$  では不安定であることが分かった。そしてその不安定性

は、フォノン状態密度より、Xサイトの原子の不安定性によることが分かった。

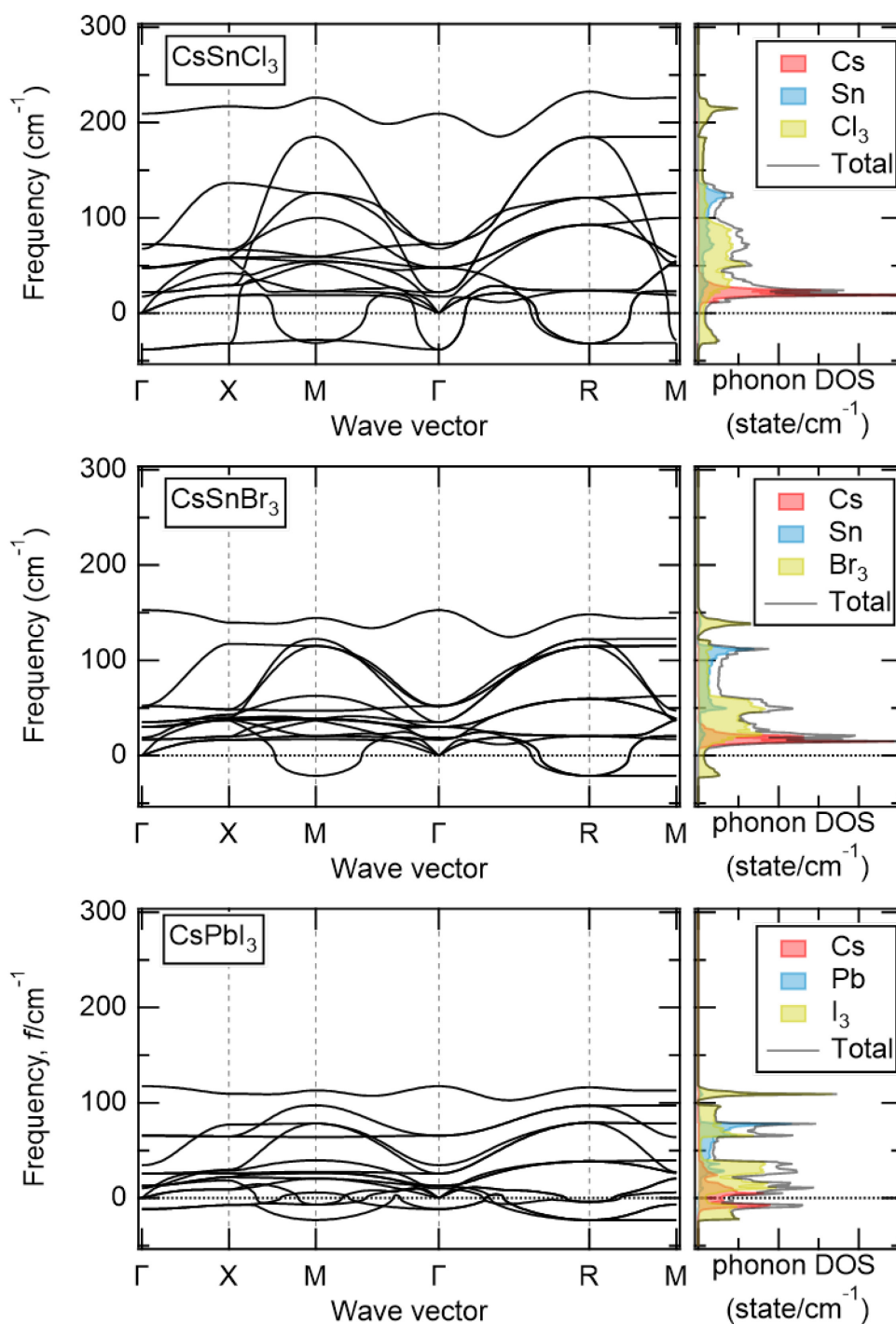


図 3.3.5 調和近似による CsSnCl<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> ペロブスカイト化合物のフォノン分散とフォノン状態密度



次に 3 次の力の定数を計算し、格子熱伝導率を計算した。ここでも、虚数モードの格子熱伝導率への寄与は無視されている。図 3.3.6 に  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  ペロブスカイト化合物の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率の比較を示す。実線が本研究で求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  ペロブスカイト化合物の格子熱伝導率であり、点が先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率である[61]。Cs 系ハライドペロブスカイトは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などの実験値 1.5 W/mK と比べかなり低い格子熱伝導率を持つことが第一原理計算を用いたフォノン計算からも導出できた。実験値は斜方晶のペロブスカイトであり、計算は立方晶のペロブスカイトであることから直接の比較はできないが、実験値と比較して計算値は 1/2 程度低い格子熱伝導率である。

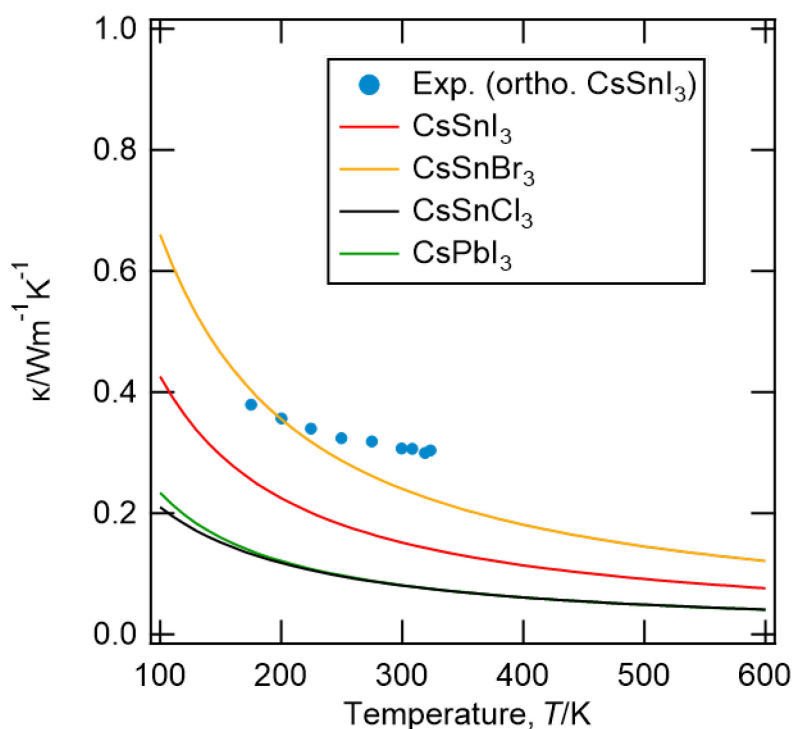


図 3.3.6 調和近似による  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  ペロブスカイト化合物の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率の比較

---

以上の調和近似を用いたフォノン計算では虚数の振動モードによる格子熱伝導率への寄与を含んでいない。より精密な格子熱伝導率の算出には調和近似を越えたフォノン計算を行い、格子熱伝導率を計算する必要があるため、SCPH 計算を行った。SCPH 計算のために 2 種類の 4 次の力の定数を求める手法を用いて、その手法による結果を比較した。

### 3.3.2.1 finite displacement 法を用いた SCPH 計算

まずは、finite displacement 法を用いて、4 次の力の定数を求めた。2 次や 3 次の力の定数と同様に finite-displacement 法を用いて Cs 系ハライドペロブスカイトのスーパーセルに原子変位  $\Delta u = 0.03 \text{ \AA}$  を与え、4 次の力の定数を求めた。同じペロブスカイト材料の  $\text{SrTiO}_3$  の先行研究を参考に  $\text{CsSnI}_3$  について、第 3 近接までの相互作用を考慮して 4 次の力の定数を求めるための構造を作成した。作成した構造は 982 個であり、それらを DFT 計算し原子にかかるヘルマン・ファインマン力を求め、力の定数を決定した。2 次、3 次の力の定数は 3.2 章と同じ値を用いている。

求めた 4 次の力の定数を用いて SCPH 計算を行い、 $\text{CsSnI}_3$  の有限温度のフォノン分散を求めると、 $T=0 \sim 220 \text{ K}$  で自己無撞着な計算が収束した。図 3.3.7 に SCPH により求めた  $T=50, 100, 200 \text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$  のフォノン分散を示す。SCPH 計算により図 3.3.4 のように M 点、R 点付近に存在していたソフトモードが図 3.3.7 のように正の振動数を示している。また、温度が上昇するに従い、振動数が高くなっていることがわかる。これらは、有限温度で立方晶が安定であることを示す結果である。

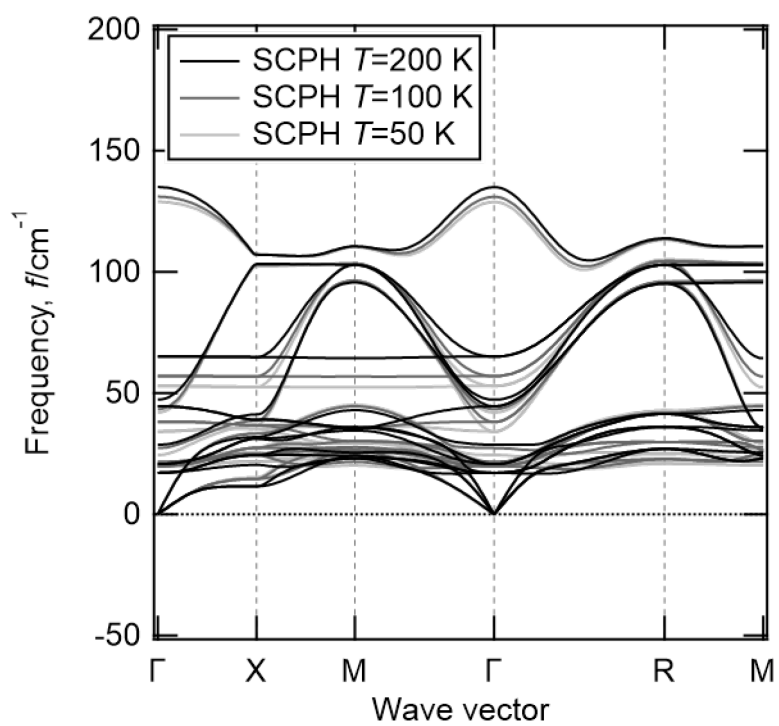


図 3.3.7 SCPH を用いて求めた  $T=50, 100, 200$  K の CsSnI<sub>3</sub> のフォノン分散

同様にして、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$  のフォノン分散を求めた。図 3.3.8 に SCPH により求めた  $T=200, 300 \text{ K}$  における  $\text{CsSnBr}_3$  と  $\text{CsSnCl}_3$  のフォノン分散を示す。SCPH 計算により虚数の振動がなく、すべてのフォノン分枝が正の振動数を示している。

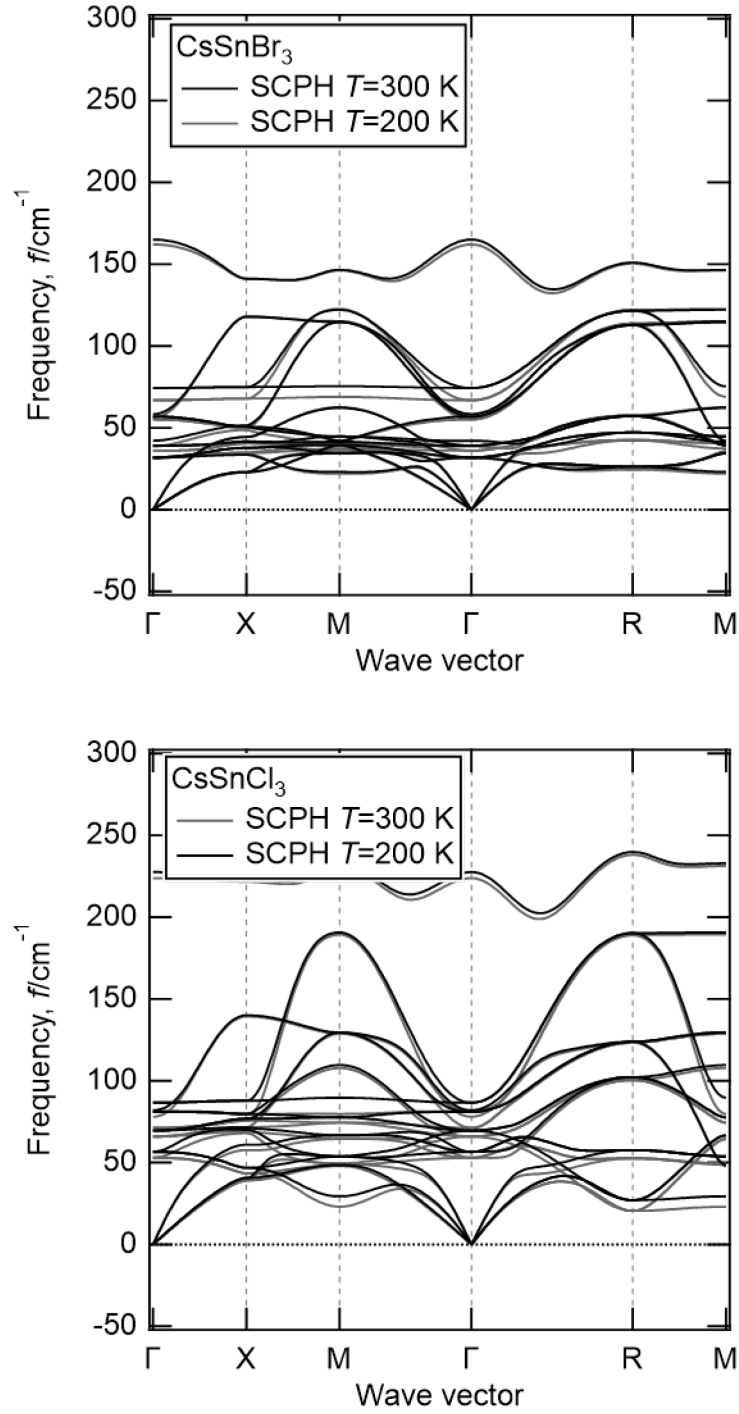


図 3.3.8 SCPH を用いて求めた  $T=200, 300 \text{ K}$  の  $\text{CsSnBr}_3$  と  $\text{CsSnCl}_3$  のフォノン分散

以上の計算を用いて格子熱伝導率を求めた。図 3.3.9 に  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$  の格子熱伝導率の温度依存性を示す。I は温度上昇に従い格子熱伝導率が  $T = 50 \text{ K}$  以上では線形に低下している。また、I と Br に対して Cl は温度依存性が大きく異なっている。 $\text{CsSnI}_3$  は SCPH 計算で  $220 \text{ K}$  までしか SCPH 計算が収束していない。しかし、実験的には  $T = 440$  から  $700 \text{ K}$  で立方晶が安定であることが分かっている[68]。そのため計算と実験が整合していない。このことから SCPH 計算に必要な 4 次の力の定数の計算がうまくできていないため、SCPH 計算が高温で収束していないものと考えられる。

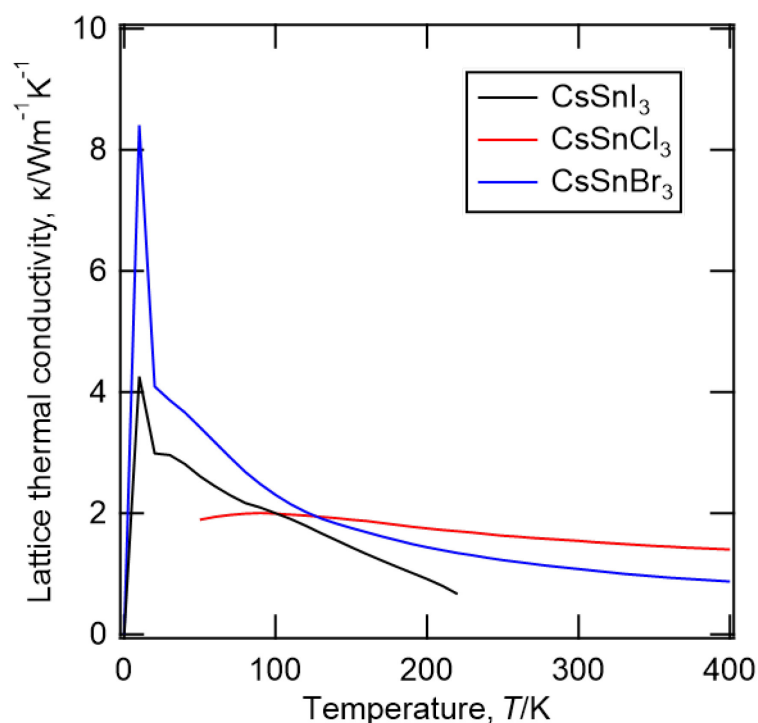


図 3.3.9  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsSnCl}_3$ ,  $\text{CsSnBr}_3$  の格子熱伝導率の温度依存性

### 3.3.2.2 第一原理分子動力学法を用いた SCPH 計算

次に  $\text{CsSnI}_3$  について finite displacement 法による 4 次の力の定数の推定ではなく、第一原理分子動力学法を用いた 4 次の力の定数の推定を行った。

図 3.3.10 にこのときの第一原理分子動力学法の結果を示す。赤線が第一原理分子動力学法によるエネルギーの時間経過による変化であり、青の点線が第一原理分子動力学法により作成した構造を精密に計算した結果を示している。第一原理分子動力学法の結果をみると 500 fs まではエネルギーの変化が 500 fs 以降と比べて大きい。これは初期状態から平衡状態に近い状態に緩和するために必要な時間が 500 fs 程度必要であったことを示している。また、1500, 4600 fs 付近の外れ値は計算のエラーによるものである。精密に計算した結果、エラーはなくなっている。計算結果から得た原子変位とその変位による力の変化を用いて 4 次の力の定数を求めた。データセットには 1000 から 3000 fs の 2000 構造を用いた。

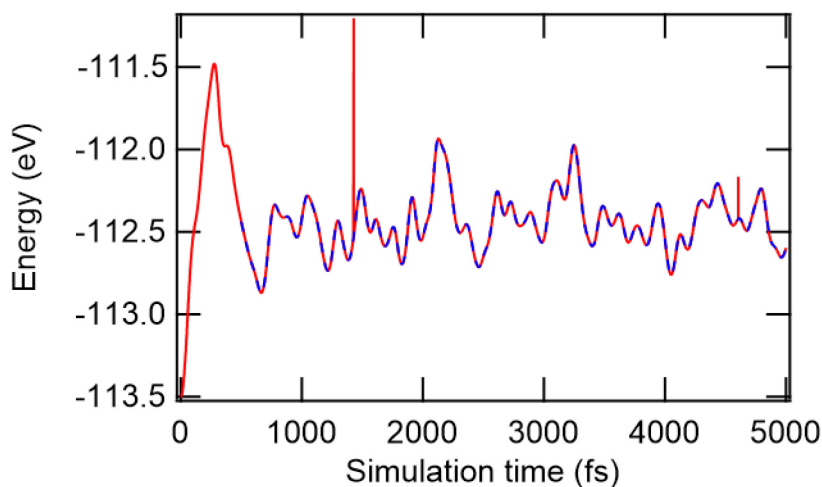


図 3.3.10  $\text{CsSnI}_3$  の  $T=300$  K の第一原理分子動力学計算における時間経過によるエネルギーの変化

第一原理分子動力学法を用いて求めた 4 次の力の定数を用いて  $\text{CsSnI}_3$  の SCPH 計算を行った。図 3.3.11 に SCPH 計算による  $T=200, 300, 400, 500$  K のフォノン分散と調和近似によるフォノン分散関係を示す。調和近似の場合にある M 点 R 点における虚数

モードが SCPH 計算により消えており、 $T=200, 300, 400, 500$  K で立方晶ペロブスカイト構造が安定化することを示している。SCPH 計算は 150 から 1000 K で自己無撞着な計算が収束している。これらは高温で立方晶ペロブスカイトが安定化するという実験結果と整合する。

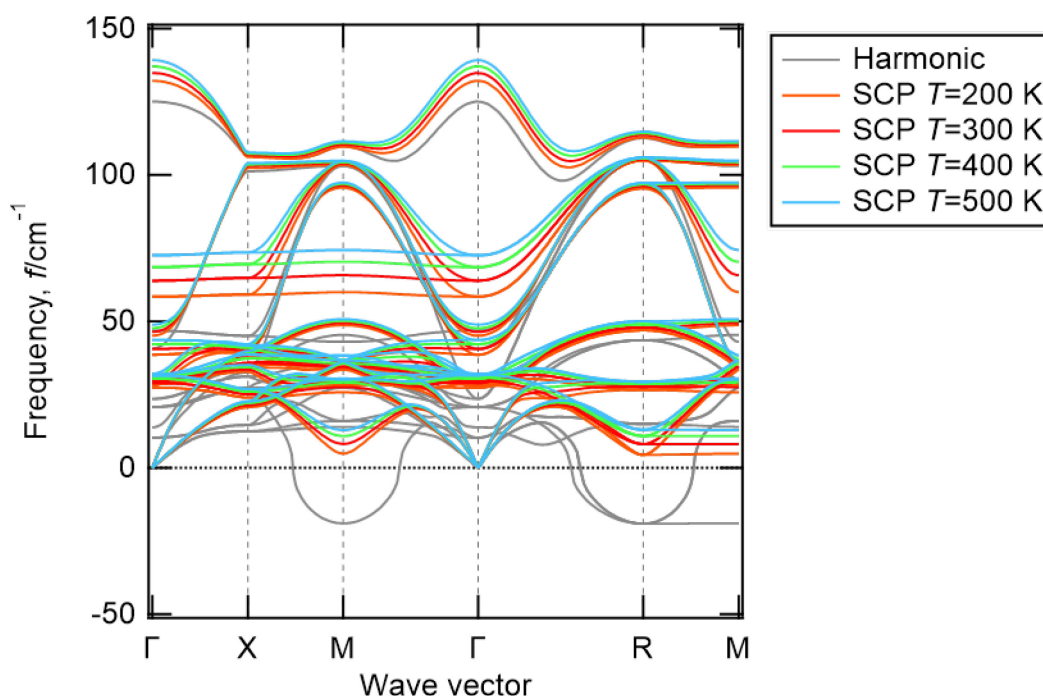


図 3.3.11 SCPH 計算による  $T=200, 300, 400, 500$  K のフォノン分散と調和近似によるフォノン分散関係

CsSnI<sub>3</sub> について 2 通りの SCPH 計算を行い、力の定数の求め方の違いによる SCPH 計算への影響を調査した。図 3.3.12 は第一原理分子動力学法で作成したデータセットを用いた SCPH 計算と finite displacement 法を用いた SCPH 計算による CsSnI<sub>3</sub> のフォノン分散である。どちらも  $T=200$  K の計算結果である。どちらも M, R 点が安定化しており、虚数の振動数は消えている。

これらの結果を  $T=500$  K における先行研究の SCPH 計算と比較した。先行研究では M 点、R 点の最も低い振動数のモードは  $T=500$  K において 2 meV 程度(約  $16\text{ cm}^{-1}$ )である。第一原理分子動力学法を用いた方法による SCPH 計算では約  $13\text{ cm}^{-1}$  (500 K)

であり、よく整合している。finite displacement 法を用いた SCPH 計算では計算が収束していない。収束している  $T = 200$  K で  $20\text{ cm}^{-1}$  程度あり、第一原理分子動力学法を用いた場合と比べて、先行研究と整合していない。

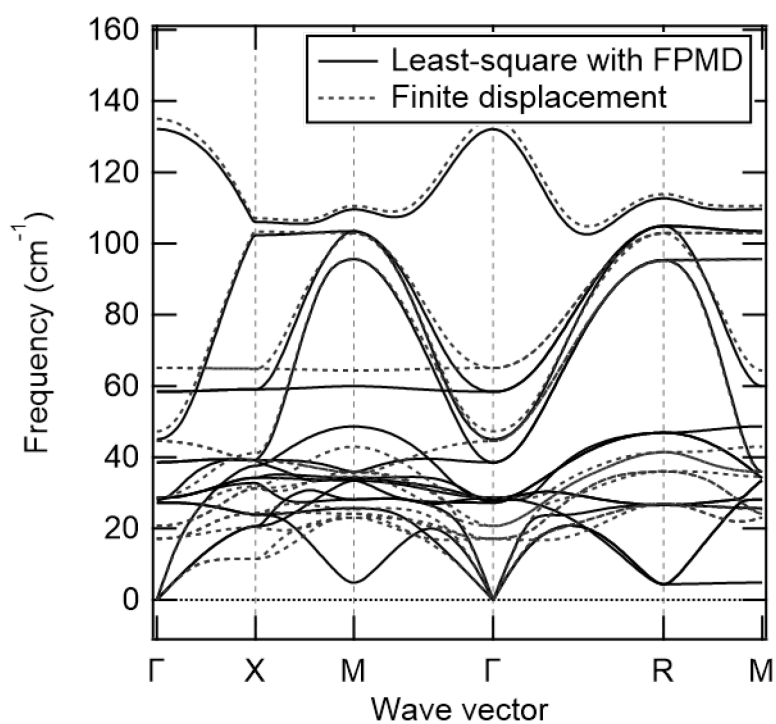


図 3.3.12 Finite displacement 法と第一原理分子動力学法で作成したデータセットによる SCPH 計算で求めた CsSnI<sub>3</sub> のフォノン分散



格子熱伝導率の比較を行った。図 3.3.13 に第一原理分子動力学法で作成したデータセットを用いた SCPH 計算と finite displacement 法を用いた SCPH 計算による  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率を示す。実線が第一原理分子動力学法を用いた結果、破線が finite displacement 法による結果、点の実験値である。第一原理分子動力学法を用いた場合と finite displacement 法による結果では大きく温度依存性が異なっている。斜方晶の実験値と比較すると第一原理分子動力学法を用いて求めた格子熱伝導率の方が finite displacement 法による格子熱伝導率よりも温度依存性が整合している。

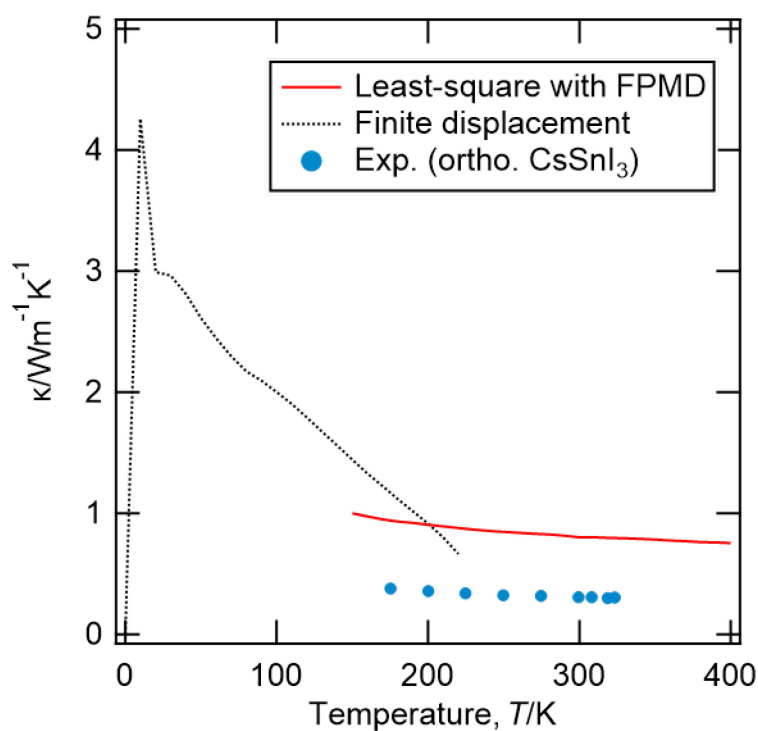


図 3.3.13 第一原理分子動力学法で作成したデータセットを用いた SCPH 計算と finite displacement 法を用いた SCPH 計算による  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率

---

以上の計算をまとめると、第一原理分子動力学法を用いて行った SCPH 計算は高温で収束しており実験結果と整合する。また、格子熱伝導率の温度依存性も実験結果と整合している。このことから finite displacement 法を用いた SCPH 計算よりも第一原理分子動力学法で作成したデータセットを用いた SCPH 計算の方が正確に計算できている。このようにヘルマン・ファインマン力と原子変位のデータセットが異なることで計算結果に影響があることが分かった。

finite displacement 法では原子変位を  $\Delta u = 0.03 \text{ \AA}$  のように一定値に設定している。この方法は調和近似において非常に有効な方法であるが、本研究のように非調和な効果を取り入れる必要がある場合には不適當である[18]。本研究のように非調和な効果がある場合、変位  $\Delta u$  とポテンシャルエネルギーの関係は 2 重井戸型(double-well)ポテンシャルである。この場合には  $\Delta u$  を変化させ、非調和効果を取り入れるための最適な  $\Delta u$  を探索する必要がある。しかし、4 次の力の定数を求めるための finite displacement 法を用いた計算は数百から数千の構造に対して計算を行う必要がある。これに対して様々な  $\Delta u$  で繰り返し計算を行い、最適な  $\Delta u$  を求めるためには多くの計算資源、時間が必要となる。一方、第一原理分子動力学法を用いてデータセットを作成する場合は、原子変位は第一原理分子動力学法を実行した温度での振動に対応した大きさになる。これにより、複数の原子に様々な大きさの変位が導入される。この方法を用いると変位の最適化を行う必要もない。

本研究でも、finite displacement 法よりも第一原理分子動力学法を用いた SCPH 計算から上手く 4 次の力の定数を求めることができおり、SCPH 計算のような高次の力の定数を求める必要がある場合に第一原理分子動力学法を用いた方法は有効な手法であることが分かった。

---

### 3.3.2.3第一原理分子動力学法を援用して SCPH 計算した $\text{CsXY}_3$

#### ( $\text{X}=\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )のフォノン分散と格子熱伝導率

前節より第一原理分子動力学法を用いたデータセットから求めた 4 次の力の定数より SCPH 計算することが有効であると分かった。そこで、 $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  に対して SCPH 計算を行い、フォノン分散を計算し、格子熱伝導率を求めた。

図 3.3.14 は SCPH ( $T=300\text{ K}$ )と調和近似による  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  のフォノン分散である。実線が SCPH ( $T=300\text{ K}$ )であり、破線が調和近似の結果である。各ハライドペロブスカイトにおいて SCPH 計算 ( $T=300\text{ K}$ )により、調和近似で現れている虚数モードが消えており、立方晶が安定な構造として得られた。 $\text{CsSnI}_3$  は  $150\text{ K}$  から  $1000\text{ K}$ 、 $\text{CsSnCl}_3$  は  $90\text{ K}$  から  $1000\text{ K}$ 、 $\text{CsSnBr}_3$  は  $120\text{ K}$  から  $1000\text{ K}$ 、 $\text{CsPbI}_3$  は  $220\text{ K}$  から  $1000\text{ K}$  で SCPH 計算が収束しており、高温安定相であるという実験結果と整合している。 $\text{CsSnCl}_3$  と  $\text{CsSnBr}_3$  は  $300\text{ K}$ 、 $\text{CsSnI}_3$  は  $440\text{ K}$ 、 $\text{CsPbI}_3$  は  $634\text{ K}$  で立方晶が観測されている[68,99]。本研究ではそれらの実験結果よりも低温で SCPH 計算が収束しており、その温度で動的には安定であることから、実験的に観測されているより低温では立方晶は準安定相である。

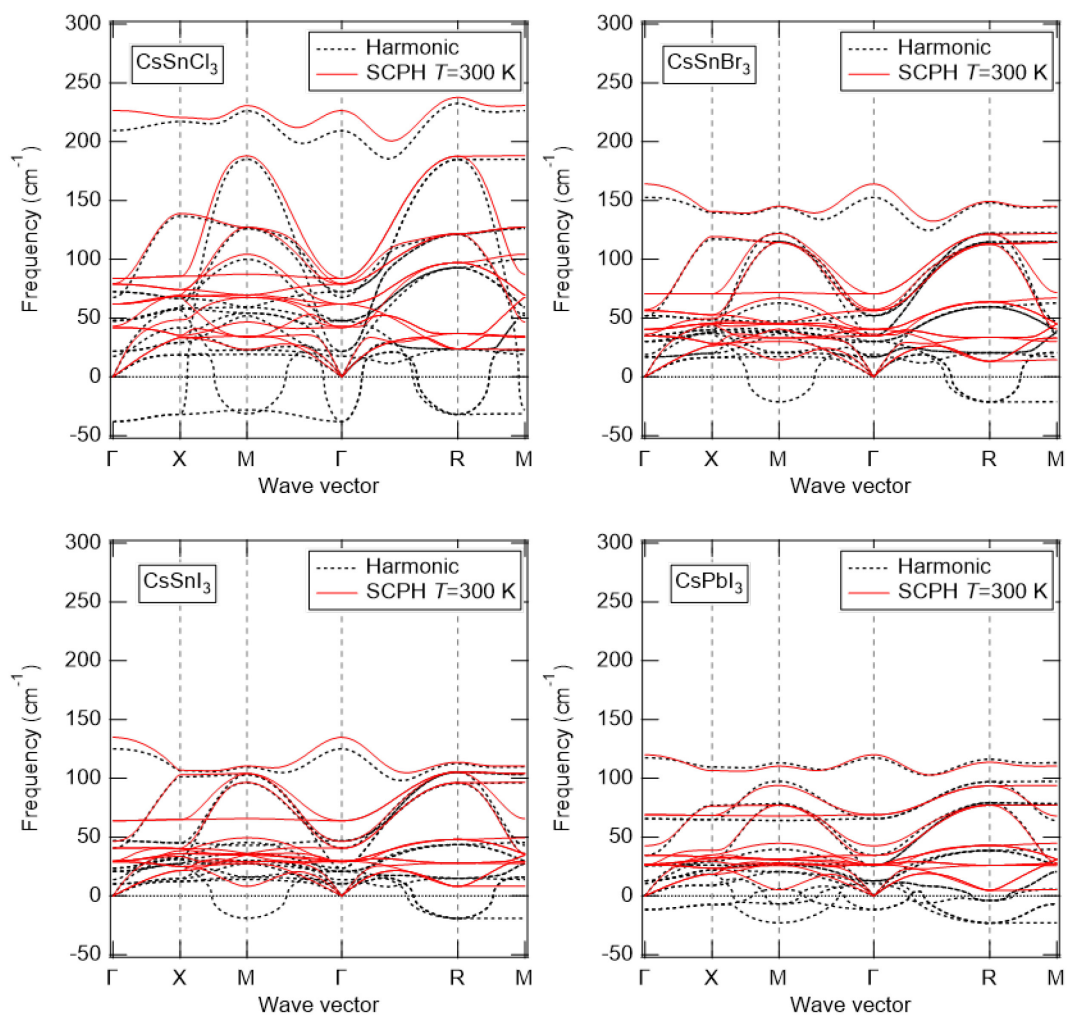


図 3.3.14 SCPH ( $T=300\text{ K}$ ) と調和近似による  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  のフォノン分散

次に SCPH 計算よりフォノンの状態密度を求めた。図 3.3.15 に SCPH 計算 ( $T = 300$  K) で求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  のフォノン状態密度を示す。実線が状態密度を示しており、そこに各サイトの寄与を部分状態密度として示している。A サイトを赤、B サイトを青、X サイトを黄色で示している。A サイトの Cs は  $\text{CsSnI}_3$  では  $30\text{ cm}^{-1}$  に局所的に分布しており、これは他のハライドペロブスカイトでも同様である。B サイトの Sn は  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$  では I から Br、Br から Cl と軽元素に置換されるにつれて高振動数側へシフトしている。X サイトも  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$  において軽元素に置換されるにつれて高振動数側へシフトしている。 $\text{CsSnI}_3$  と  $\text{CsPbI}_3$  を比較すると Sn と比べ重い Pb の方が低振動数に状態密度が分布している。

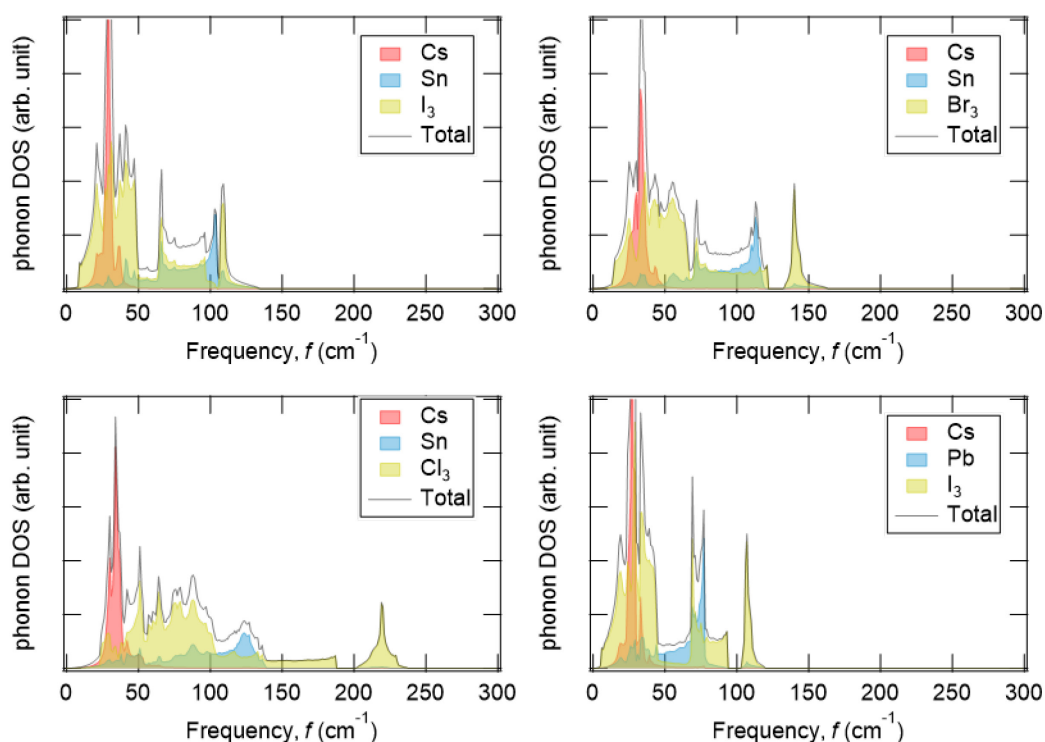


図 3.3.15 SCPH 計算 ( $T = 300$  K) で求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  のフォノン状態密度

これらの結果より求めた格子熱伝導率を示す。図 3.3.16 に SCPH 計算より求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率を示す。実線が SCPH より求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の格子熱伝導率、点が実験値である。室温以上において、各ハライドペロブスカイトは  $1 \text{ W/m K}$  以下の格子熱伝導率であり、低い熱伝導率であることがわかる。元素置換の影響としては X サイトの置換による格子熱伝導率の変化よりも B サイトの置換による変化の方が大きいことがわかる。斜方晶の実験値と比較すると  $\text{CsSnI}_3$  は大きな格子熱伝導率を示しており、調和近似で起きていた斜方晶と立方晶の関係と逆転している。

単純な近似として、重い原子で構成されている物質ほど、フォノン分散が低エネルギーに分布し、群速度が小さくなることから、格子熱伝導率が低くなると予測することができる。その予測に従うと格子熱伝導率は  $\text{CsPbI}_3 < \text{CsSnI}_3 < \text{CsSnBr}_3 < \text{CsSnCl}_3$  のようになるとフォノン分散や状態密度の結果から予測できる。しかし、図より  $\text{CsPbI}_3 < \text{CsSnI}_3 \approx \text{CsSnCl}_3 < \text{CsSnBr}_3$  のという格子熱伝導率の関係になっている。

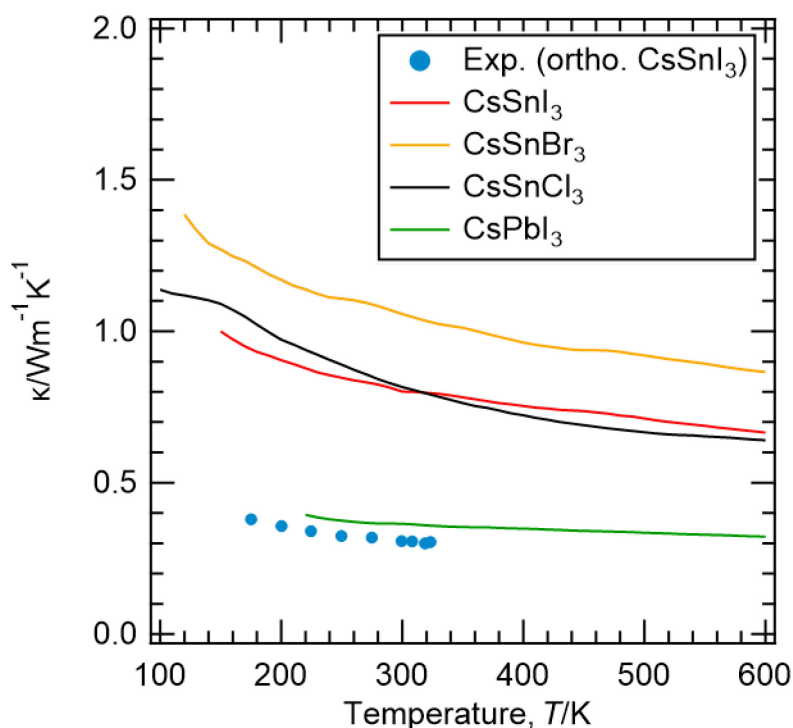


図 3.3.16 SCPH 計算より求めた  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の格子熱伝導率と先行研究の実験より求められた斜方晶  $\text{CsSnI}_3$  の格子熱伝導率

---

格子熱伝導率は簡単のために古典的な概念で記述すると比熱、群速度、フォノン寿命の積で表されることを式(3.1.1)で示した。重い原子による格子熱伝導率の低減は群速度の寄与のみを考えた予測である。しかし、図 3.3.16 の格子熱伝導率に現れているように、群速度による議論では  $\text{CsPbI}_3 < \text{CsSnI}_3 \approx \text{CsSnCl}_3 < \text{CsSnBr}_3$  という格子熱伝導率の関係を説明できない。

そこで、SCPH 計算 ( $T = 300 \text{ K}$ ) における群速度とフォノン寿命を求め、予想に反して格子熱伝導率が低い  $\text{CsSnCl}_3$  の低格子熱伝導率の要因を調査した。まず、図 3.3.17 に SCPH 計算 ( $T = 300 \text{ K}$ ) における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の群速度を示す。群速度を見ると、分散関係から明らかなように原子量が小さい I に比べ Br、Cl は高い群速度を示している。同様に Sn に比べ Pb の方が低い群速度を示している。

一方の SCPH 計算 ( $T = 300 \text{ K}$ ) における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  のフォノン寿命を図 3.3.18 に示す。フォノン寿命は  $\text{CsSnCl}_3$  の場合に他と比べて短いフォノン寿命を示している。特に  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上の振動数ではその傾向が顕著である。その他の  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  については  $\text{CsPbI}_3 < \text{CsSnI}_3 < \text{CsSnBr}_3$  というフォノン寿命の関係になっている。

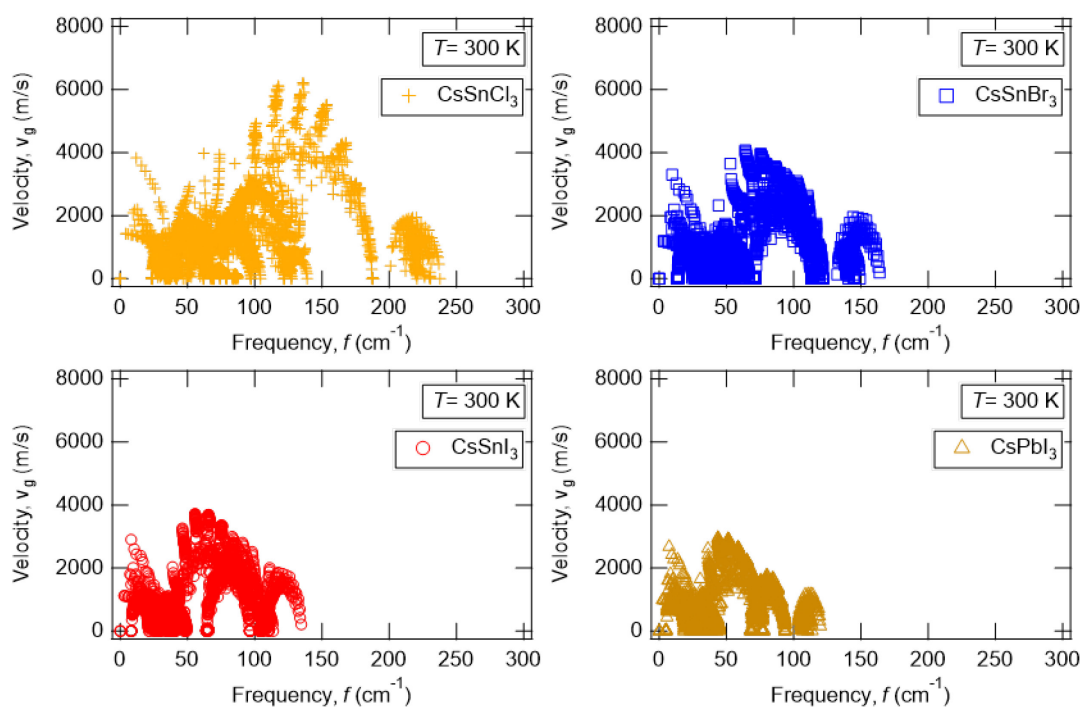


図 3.3.17 SCPH 計算より求めた CsSnI<sub>3</sub>、CsSnCl<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> の群速度

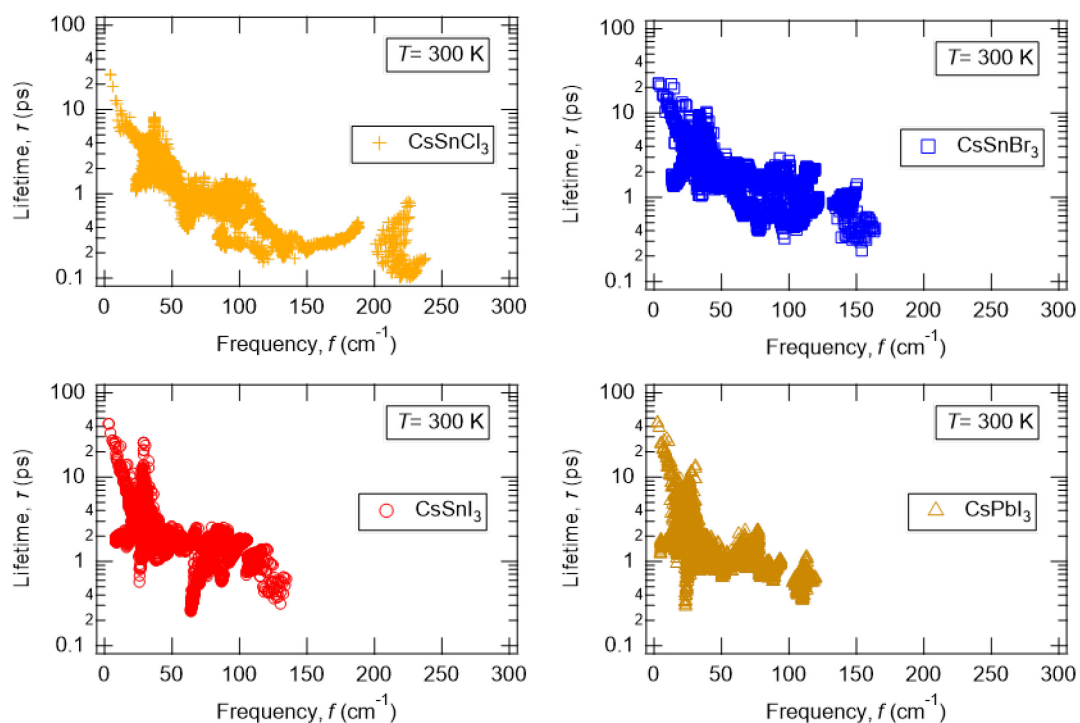


図 3.3.18 SCPH 計算より求めた CsSnI<sub>3</sub>、CsSnCl<sub>3</sub>、CsSnBr<sub>3</sub>、CsPbI<sub>3</sub> のフォノン寿命



さらに格子熱伝導率の周波数依存性を求めた。図 3.3.19 に  $T=300\text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の格子熱伝導率の周波数依存性を示す。これを周波数に対して積分すると  $T=300\text{ K}$  の格子熱伝導率になる。 $\text{CsSnI}_3$  と  $\text{CsSnBr}_3$  を比較すると  $\text{CsSnBr}_3$  は  $\text{CsSnI}_3$  が高振動数にシフトした分布を示している。同様に  $\text{CsSnI}_3$  と  $\text{CsPbI}_3$  を比較すると  $\text{CsPbI}_3$  は  $\text{CsSnI}_3$  が低振動数にシフトした分布を示している。一方、 $\text{CsSnCl}_3$  は  $\text{CsSnI}_3$  や  $\text{CsSnBr}_3$  にあるような  $50\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  付近の格子熱伝導率が低く、他と比べ広い周波数領域に分布している。

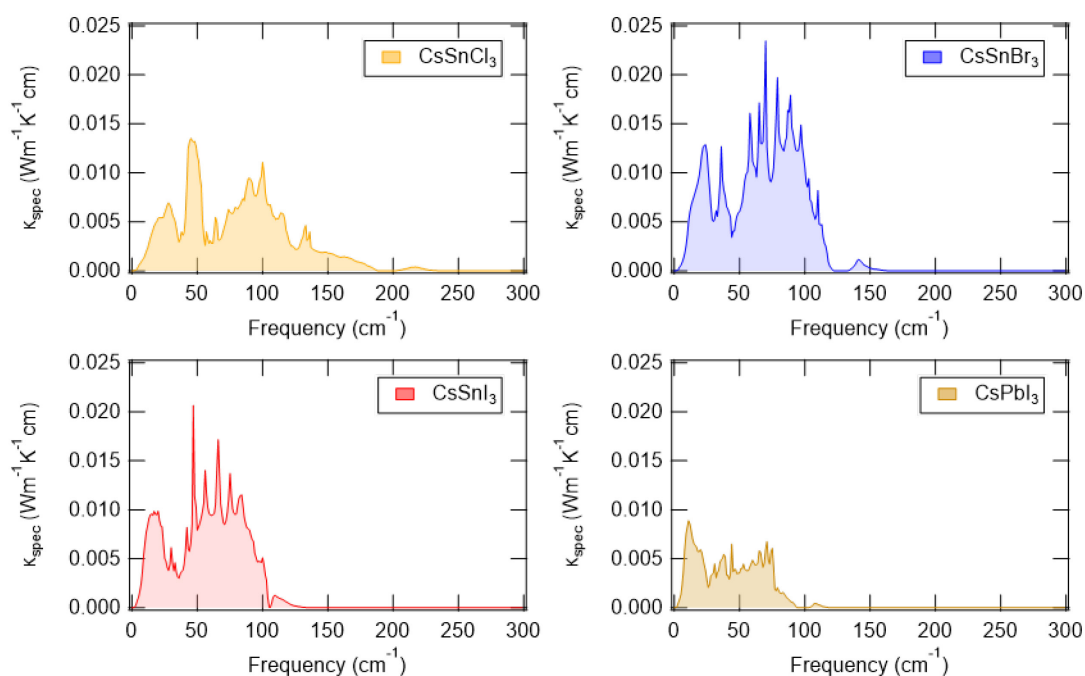


図 3.3.19  $T=300\text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の格子熱伝導率の振動数依存性

前述の格子熱伝導率の振動数依存性の格子熱伝導率を振動数の低い方から累積して各ペロブスカイトの比較を行った。図 3.3.20 に  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の累積熱伝導率  $\kappa_{\text{cumu}}$  の振動数依存性を示す。 $\text{CsSnCl}_3$  は  $50 \text{ cm}^{-1}$  以上で  $\text{CsSnI}_3$  や  $\text{CsSnBr}_3$  よりも格子熱伝導率の増加が緩やかになっている。

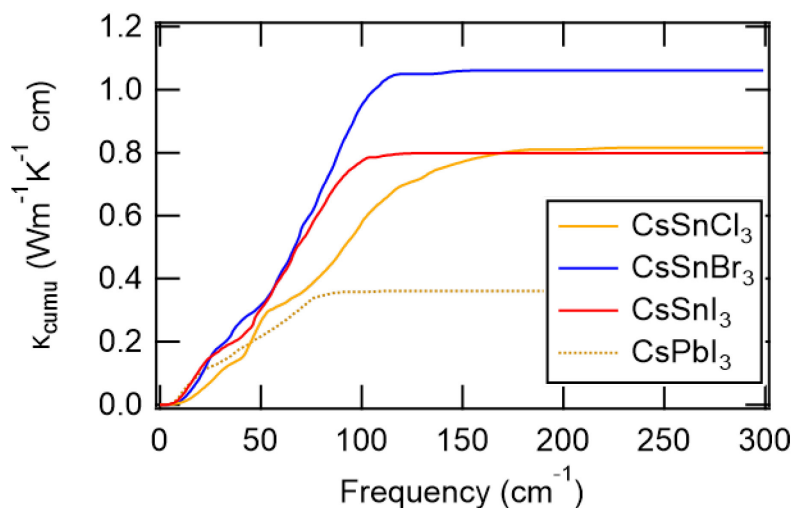


図 3.3.20  $T=300 \text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の累積格子熱伝導率の振動数依存性

以上から  $\text{CsSnCl}_3$  は  $50 \text{ cm}^{-1}$  以上の振動数において  $\text{CsSnI}_3$  や  $\text{CsSnBr}_3$  と異なる群速度やフォノン寿命の特徴を持っている事が分かった。 $\text{CsSnCl}_3$  は軽元素に由来する高い群速度を示すが、それ以上にフォノン寿命が短いことで、 $\text{CsSnCl}_3$  は  $\text{CsSnI}_3$  と同程度の低い格子熱伝導率を示すことが分かった。

近年は材料のナノスケール化による格子熱伝導率の低減をはかる研究がある。そこで、累積熱伝導率の平均自由行程依存性を求めた。平均自由行程はフォノンが移動できる距離に対応している。つまり、この平均自由行程以下の結晶粒の物質を作成することで結晶粒の長さ以上の熱輸送が起こらないため、格子熱伝導率の低減をはかる事ができる[100]。図 3.3.21 は  $T=300\text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の累積格子熱伝導率の平均自由行程依存性である。図より各ハライドペロブスカイトの平均自由行程が  $10\text{ nm}$  以下であることがわかる。このことから、数  $\text{nm}$  の結晶粒にできると格子熱伝導率をさらに低くすることができる。また、この平均自由行程は他の熱電材料( $100 \sim 10000\text{ nm}$  [100])と比較するとかなり小さい平均自由行程である。

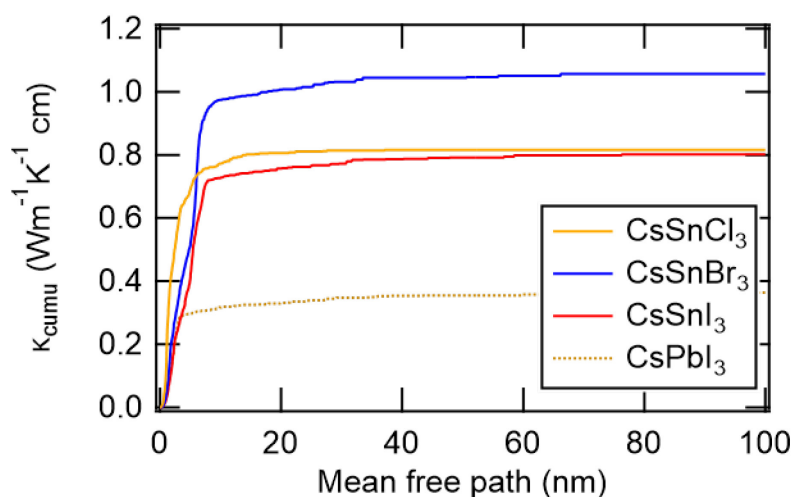


図 3.3.21  $T=300\text{ K}$  における  $\text{CsSnI}_3$ 、 $\text{CsSnCl}_3$ 、 $\text{CsSnBr}_3$ 、 $\text{CsPbI}_3$  の累積格子熱伝導率の平均自由行程依存性

---

### 3.4 小括

ハライドペロブスカイトの構造安定性についてフォノン計算を用いて調査した。そして、そのフォノン計算から格子熱伝導率を求め、ハライドペロブスカイトの示す低熱伝導率性について調査を行った。ハライドペロブスカイトの中でも A サイトに  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$  が位置している MA 系ハライドペロブスカイトと A サイトに Cs が位置している Cs 系ハライドペロブスカイトの計算を行った。

まず、MA 系ハライドペロブスカイトについて調和近似よりフォノン分散を求め、格子熱伝導率の計算を行った。フォノン分散には虚数の振動数があり、 $T=0$  で不安定であることが分かった。格子熱伝導率は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と比べると 10 分の 1 程度であり、かなり低い格子熱伝導率であると言える。また、先行研究とも同じオーダーで計算できており、精密な計算とは言えないが、MA 系ハライドペロブスカイトが十分に小さな格子熱伝導率を示すことが分かった。

次に Cs 系ハライドペロブスカイトの計算を行った。Cs 系ハライドペロブスカイトも MA 系と同様に  $T=0$  で不安定であることが分かった。格子熱伝導率も MA 系と同様に低いが、MA 系と Cs 系を比較すると MA 系の方が低い格子熱伝導率であり、MA 系の元素置換による格子熱伝導率の変化は、Cs 系の元素置換による変化量と比べ大きくない。

さらに、より精密な格子熱伝導率の算出を行うために、SCPH 理論を用いて非調和効果を含んだフォノン計算を行った。まず、非調和効果を取り入れるための力の定数を 2 通りの方法で求めた。一般に利用される finite displacement 法を用いて計算した場合、実験的に安定であると報告されている温度領域で計算ができなかった。一方、第一原理分子動力学法を援用して計算した場合は実験報告の安定性と整合しており、計算の先行研究とも整合していた。以上から、第一原理分子動力学法を援用した手法が SCPH 計算を行うための力の定数の計算手法として適していることが分かった。

以上の結果を踏まえて、 $\text{CsXY}_3$  ( $X=\text{Pb}, \text{Sn}, Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のフォノン分散と格子熱伝導率を計算した。各ハライドペロブスカイトは室温以上で安定であり、格子熱伝導率を精密に求めることができた。格子熱伝導率は室温で  $1 \text{ W/mK}$  以下であり  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  よりも低い格子熱伝導率であった。元素置換の効果としては X サイト置換の場合より、B サイト

---

置換の方が格子熱伝導率の変化が大きいことが分かった。また、 $\text{CsSnCl}_3$  の場合は予想と異なる格子熱伝導率であった。群速度、フォノン寿命、累積格子熱伝導率による解析から  $\text{CsSnCl}_3$  の場合はフォノン寿命が他のハライドペロブスカイトと比べ短いため、予想に反して低い格子熱伝導率になっていることが分かった。

---

## 4 結言

2 章ではマグネシウム合金について第一原理計算を用いて構造安定性の評価を行った。ラーベス構造の構造安定性について生成エンタルピーの評価とフォノン分散による評価から、物質の静的、動的な安定性を評価することができた。この安定性の評価は実験と整合しており、安定な物質と不安定な物質に加え、実験的に確認することの困難な準安定な物質も計算より明らかにすることができた。さらに有限温度の情報として自由エネルギーを算出した。また、構造安定性や熱力学的特性を系統的に求めており、Mg ラーベス構造についてのデータベースを構築できた。Zn 以外に Al、Co、Ni、Cu、Ca、Sr、Y、Ba、La の場合にラーベス構造が形成することを示した。本研究において今後の合成実験への基礎的な知見を構築することができた。

SSNEB 法と第一原理計算を用いて長周期積層構造の積層欠陥形成について調べることで、添加元素が長周期積層構造の形成に与える影響を明らかにした。純 Mg の HCP から長周期構造への構造相転移のエネルギー変化を計算すると 10H、14H、18R、24R は活性化エネルギーが低いことがわかった。これらの長周期積層構造は有限温度で形成する可能性があるといえる。次に HCP から 14H、18R、24R 構造への構造相転移に対する Zn や Y の効果を調査した。Mg、Mg に Zn のみ、Y のみ、Zn と Y を添加した場合の HCP から 14H、18R、24R のエネルギー変化を計算し、そのエネルギープロファイルから Y の濃化しているレイヤーにより積層欠陥が生成し易くなることを明らかにした。この長周期積層構造中の Y が積層欠陥形成を促進している要因として、純 Y に積層欠陥が導入されやすいという性質を考えた。実験的に高圧環境で純 Y に積層欠陥が導入されているという報告があり、第一原理計算より純 Y は高圧環境で HCP よりも FCC の方が安定である。これらは長周期積層構造中の Y 濃化層が Mg-HCP より化学的圧力を受けることで積層欠陥が導入され長周期積層構造が形成することを示唆している。本研究の結果は長周期積層構造の形成メカニズムの中でも重要な積層欠陥形成に対する新たな知見であり、Y に代わる元素の探索指針となる。

3 章ではハライドペロブスカイトの構造安定性と格子熱伝導率をフォノン計算より求めた。まず、MA 系ハライドペロブスカイトについて調和近似よりフォノン分散を求

---

め、格子熱伝導率の計算を行った。フォノン分散には虚数の振動数があり、 $T=0$  で不安定であることが分かった。格子熱伝導率は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と比べると 10 分の 1 程度であり、かなり低い格子熱伝導率であると言える。また、先行研究とも同じオーダーで計算できしており、精密な計算とは言えないが、MA 系ハライドペロブスカイトが十分に小さな格子熱伝導率を示すことが分かった。

次に Cs 系ハライドペロブスカイトの計算を行った。Cs 系ハライドペロブスカイトも MA 系と同様に  $T=0$  で不安定であることが分かった。格子熱伝導率も MA 系と同様に低いが、MA 系と Cs 系を比較すると MA 系の方が低い格子熱伝導率であり、MA 系の元素置換による格子熱伝導率の変化は、Cs 系の元素置換による変化量と比べ大きくない。

さらに、より精密な格子熱伝導率の算出を行うために、SCPH 理論を用いて非調和効果を含んだフォノン計算を行った。まず、非調和効果を取り入れるための力の定数を 2 通りの方法で求めた。一般に利用される finite displacement 法を用いて計算した場合、実験的に安定であると報告されている温度領域で計算ができなかった。一方、第一原理分子動力学法を援用した手法より計算した場合は実験報告の安定性と整合しており、計算の先行研究とも整合していた。以上から、第一原理分子動力学法を援用した手法が SCPH 計算を行うための力の定数の計算手法として適していることが分かった。

以上の結果を踏まえて、 $\text{CsXY}_3$  ( $X=\text{Pb}, \text{Sn}, Y=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) のフォノン分散と格子熱伝導率を計算した。各ハライドペロブスカイトは室温以上で安定であり、格子熱伝導率を精密に求めることができた。格子熱伝導率は室温で  $1 \text{ W/mK}$  以下であり  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  よりも低い格子熱伝導率であった。元素置換の効果としては X サイト置換の場合より、B サイト置換の方が格子熱伝導率の変化が大きいことが分かった。また、 $\text{CsSnCl}_3$  の場合は予想と異なる格子熱伝導率であった。群速度、フォノン寿命、累積格子熱伝導率による解析から  $\text{CsSnCl}_3$  の場合はフォノン寿命が他のハライドペロブスカイトと比べ短いため、予想に反して低い格子熱伝導率になっていることが分かった。

---

## 5 今後の課題、展望

2.1 章で系統的に Mg ラーベス構造の構造安定性を評価している。これは実験と整合しており、計算が十分な予測精度を持つことを明らかにしている。本章のようなデータはデータベースとして利用でき、合成実験へのスクリーニングや近年盛んに研究されている機械学習への利用ができる。また、本研究手法は Mg ラーベス構造に限定されず適用できる。新規材料開発をする上で、系統的に材料の安定性を評価できることは効率的な開発へとつなげることができる。

2.2 章では Mg 合金の長周期積層構造の形成メカニズムについて計算している。これにより長周期積層構造の形成過程に添加元素にかかる化学的圧力が重要であることがわかり、添加元素の Y に代わる元素の探索指針を見出した。課題としては、実験の困難さから形成過程の実験的観測が十分ではない点が挙げられる。形成過程で Y 濃化層に積層欠陥が導入される過程が観測できると本研究の裏付けとなる。展望として、本研究で明らかにした化学的圧力により積層欠陥が導入されるというメカニズムは Mg 以外の合金系にも利用できると考えている。例えば Ti は Mg と同じように HCP 構造を示し、Mg と類似した特徴を持つ。このことから Ti 合金で長周期積層構造を形成させることができると、既存の Ti 合金を上回る高強度の合金が開発できると考えている。

3 章ではハライドペロブスカイトの構造安定性、格子熱伝導率を評価した。ここではこれまで困難であった高温相のフォノン計算に成功している。フォノン計算より 2.1 章で求めたように自由エネルギーを計算することができる。この自由エネルギーを熱力学的パラメーター化しデータベースとして整備することで Calculation of phase diagrams 法を用いて計算状態図を描くことができる。これまでは高温相を状態図に取り入れることができなかったが、本研究で用いた手法よりそれが可能になる。しかし現状では簡単な系でもスーパーコンピュータを用いても数週間を要するため、より高速化する工夫、知見が必要である。その様な課題はあるが、実験困難な物質、毒性のある物質、未知の物質などの物性を評価できる手法として材料開発に貢献できる。



---

## 参考文献

- [1] 経済産業省, 総合エネルギー統計, [https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total\\_energy/pdf/stte\\_025.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/pdf/stte_025.pdf) (Accessed 10/26 2019).
- [2] 経済産業省, 平成 30 年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書 2019), <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019/> (Accessed 10/26 2019).
- [3] 気象庁, 地球温暖化に関する知識, [http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/chishiki\\_ondanka/pdf/all.pdf](http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/chishiki_ondanka/pdf/all.pdf) (Accessed 10/26 2019).
- [4] 竹内敬治, 表面技術 **67**, 334 (2016).
- [5] 内閣府, エネルギー・環境イノベーション戦略(案)」の概要, <https://www8.cao.go.jp/cstp/siryo/haihui018/siryo1-1.pdf> (Accessed 10/26 2019).
- [6] A. Issa, J. E. Saal, and C. Wolverton, *Acta Mater.* **65**, 240 (2014).
- [7] Y. Kuroki, S. Kawano, S. Iikubo, H. Ohtani, M. Koyama, and K. Tsuzaki, *Metall. Mater. Trans. A* **50**, 3019 (2019).
- [8] K. Hirata, S. Iikubo, M. Koyama, K. Tsuzaki, and H. Ohtani, *Metall. Mater. Trans. A* (2018).
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [11] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [12] P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Pl. Wave+ Local Orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop* (2001).
- [14] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
- [15] A. Togo and I. Tanaka, *Scripta Mater.* **108**, 1 (2015).
- [16] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **91** (2015).
- [17] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *J. Phys. Condens. Matter.* **26**, 225402

---

(2014).

- [18] T. Tadano and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B **92** (2015).
- [19] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, J. Chem. Phys. **136**, 074103 (2012).
- [20] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, The Journal of chemical physics **113**, 9901 (2000).
- [21] R. Dronskowski and P. E. Blöchl, The Journal of Physical Chemistry **97**, 8617 (1993).
- [22] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, J. Comput. Chem. **37**, 1030 (2016).
- [23] A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).
- [24] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, Acc. Chem. Res. **44**, 227 (2011).
- [25] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, Comput. Phys. Commun. **184**, 1172 (2013).
- [26] 金属用語辞典編集委員会, 金属用語辞典 (アグネ技術センター, 2004).
- [27] 鎌土重晴, 小原久, and 小島陽, マグネシウム合金の成形加工技術の最前線 (シーエムシー出版, 2005).
- [28] 根本茂, 初歩から学ぶマグネシウム: 一番軽い金属構造材 (工業調査会, 2002).
- [29] 日本金属学会編, 金属データブック (丸善, 2004).
- [30] Y. Komura, Acta. Cryst. **15**, 770 (1962).
- [31] Y. Komura, E. Kishida, and M. Inoue, J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 398 (1967).
- [32] J.-F. Nie, Metall. Mater. Trans. A **43**, 3891 (2012).
- [33] R. Agarwal, S. G. Fries, H. L. Lukas, G. Petzow, F. Sommer, T. G. Chart, and G. Effenberg, Z. Metallkd **83**, 216 (1992).
- [34] C. Bettles, Scripta Mater. **51**, 193 (2004).
- [35] C. L. Mendis, K. Oh-ishi, and K. Hono, Scripta Mater. **57**, 485 (2007).
- [36] C. Mendis, K. Ohishi, Y. Kawamura, T. Honma, S. Kamado, and K. Hono, Acta Mater. **57**, 749 (2009).

- 
- [37] T. Homma, C. L. Mendis, K. Hono, and S. Kamado, *Materials Science and Engineering: A* **527**, 2356 (2010).
- [38] T. Bhattacharjee, T. Nakata, T. T. Sasaki, S. Kamado, and K. Hono, *Scripta Mater.* **90-91**, 37 (2014).
- [39] T. Bhattacharjee, B. C. Suh, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, N. J. Kim, and K. Hono, *Materials Science and Engineering: A* **609**, 154 (2014).
- [40] T. Bhattacharjee, C. L. Mendis, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, *Scripta Mater.* **67**, 967 (2012).
- [41] K. Oh-ishi, C. L. Mendis, T. Homma, S. Kamado, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Mater.* **57**, 5593 (2009).
- [42] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans.* **42**, 1172 (2001).
- [43] J.-K. Kim, W.-S. Ko, S. Sandlöbes, M. Heidelmann, B. Grabowski, and D. Raabe, *Acta Mater.* **112**, 171 (2016).
- [44] Y. M. Zhu, M. Weyland, A. J. Morton, K. Oh-ishi, K. Hono, and J. F. Nie, *Scripta Mater.* **60**, 980 (2009).
- [45] D. Egusa and E. Abe, *Acta Mater.* **60**, 166 (2012).
- [46] M. Matsuda, S. Ii, Y. Kawamura, Y. Ikuhara, and M. Nishida, *Materials Science and Engineering: A* **393**, 269 (2005).
- [47] T. Itoi, T. Seimiya, Y. Kawamura, and M. Hirohashi, *Scripta Mater.* **51**, 107 (2004).
- [48] 河村能人, まてりあ **54**, 44 (2015).
- [49] H. Okuda, T. Horiuchi, T. Tsukamoto, S. Ochiai, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, *Scripta Mater.* **68**, 575 (2013).
- [50] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, *Acta Mater.* **59**, 7287 (2011).
- [51] K. Kishida, H. Yokobayashi, and H. Inui, *Philos. Mag.* **93**, 2826 (2013).
- [52] K. Kishida, H. Yokobayashi, H. Inui, M. Yamasaki, and Y. Kawamura,
-

---

Intermetallics **31**, 55 (2012).

- [53] M. Matsushita *et al.*, Mater. Trans. **60**, 237 (2019).
- [54] R. Masumoto, H. Ohtani, and M. Hasebe, J. Japan Inst. Metals **73**, 683 (2009).
- [55] S. Iikubo, T. Umebayashi, and H. Ohtani, Proceedings of PRICM8 **2**, 1183 (2013).
- [56] S. Iikubo, K. Matsuda, and H. Ohtani, Phys. Rev. B **86**, 054105 (2012).
- [57] N. R. E. Laboratory, Best Research Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190923.pdf> (Accessed 10/26 2019).
- [58] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, Chem. Rev. **119**, 3036 (2019).
- [59] K. Yamamoto, S. Iikubo, J. Yamasaki, Y. Ogomi, and S. Hayase, The Journal of Physical Chemistry C **121**, 27797 (2017).
- [60] A. Pisoni, J. Jacimovic, O. S. Barisic, M. Spina, R. Gaal, L. Forro, and E. Horvath, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 2488 (2014).
- [61] W. Lee *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **114**, 8693 (2017).
- [62] 宮崎康次, Netsu Sokutei **43**, 137 (2016).
- [63] X. Mettan *et al.*, The Journal of Physical Chemistry C **119**, 11506 (2015).
- [64] 寺崎一郎, 熱電材料の物質科学: 熱力学・物性物理学・ナノ科学 (内田老鶴圃, 2017), 物質・材料テキストシリーズ / 藤原毅夫, 藤森淳, 勝藤拓郎監修.
- [65] L.-y. Huang and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **90** (2014).
- [66] S.-D. Guo and J.-L. Wang, RSC Advances **6**, 101552 (2016).
- [67] L. D. Whalley, J. M. Skelton, J. M. Frost, and A. Walsh, Phys. Rev. B **94** (2016).
- [68] I. Chung, J. H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney, and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. **134**, 8579 (2012).
- [69] C. E. Patrick, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, Phys. Rev. B **92** (2015).
- [70] P. Guo *et al.*, ACS Energy Letters **2**, 2463 (2017).
- [71] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [72] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

- 
- [73] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [74] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [77] M. Methfessel and A. T. Paxton, Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [78] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [79] G. Kresse, J. Furthmüller, and J. Hafner, Europhys. Lett. **32**, 729 (1995).
- [80] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).
- [81] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [82] P. Villars and K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2015/16* (ASM International®, Materials Park, Ohio, USA).
- [83] Y. Xu, M. Yamazaki, and P. Villars, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 11RH02 (2011).
- [84] H. Okamoto, J. Phase Equilib. Diff. **28**, 305 (2007).
- [85] H. Okamoto, J. Phase Equilib. Diff. **29**, 208 (2008).
- [86] T. Rajasekharan, D. Akhtar, R. Gopalan, and K. Muraleedharan, Nature **322**, 528 (1986).
- [87] Y.-B. Kang, L. Jin, P. Chartrand, A. E. Gheribi, K. Bai, and P. Wu, Calphad **38**, 100 (2012).
- [88] G. K. Samudrala, G. M. Tsoi, and Y. K. Vohra, J. Phys. Condens. Matter. **24**, 362201 (2012).
- [89] D. Errandonea, R. Boehler, B. Schwager, and M. Mezouar, Phys. Rev. B **75** (2007).
- [90] Y. Kawamura and M. Yamasaki, Mater. Trans. **48**, 2986 (2007).
- [91] J. Nuss, U. Wedig, A. Kirfel, and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **636**, 309 (2010).
- [92] T. Umebayashi, S. Iikubo, and H. Ohtani, J. Japan Inst. Met. Mater. **78**, 117 (2014).
-

- 
- [93] H. Suzuki, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A **4**, 455 (1952).
- [94] T. Takeuchi, The Journal of the Thermoelectrics Society of Japan **8**, 6 (2012).
- [95] Alamode tutorial, <https://alamode.readthedocs.io/en/latest/tutorial.html#label-tutorial-01> (Accessed 10/27 2019).
- [96] O. Hellman and D. A. Broido, Phys. Rev. B **90** (2014).
- [97] F. Zhou, W. Nielson, Y. Xia, and V. Ozolins, Phys. Rev. Lett. **113**, 185501 (2014).
- [98] R. Singh and G. Balasubramanian, RSC Advances **7**, 37015 (2017).
- [99] R. X. Yang, J. M. Skelton, E. L. da Silva, J. M. Frost, and A. Walsh, J Phys Chem Lett **8**, 4720 (2017).
- [100] 塩見淳一郎, 伝熱 **55**, 9 (2016).

---

## 業績表

### 主著論文

1. S. Kawano, S. Iikubo, and H. Ohtani, Role of substituted atoms in stacking fault formation in long-period stacking ordered system., *Comp. Mater. Sci.* 171, 109210, 2020.
2. S. Kawano, S. Iikubo, and H. Ohtani, Thermodynamic Stability of Mg-Based Laves Phases, *Mater. Trans.* 59, pp 890-896, 2018.
3. S. Kawano, S. Iikubo, Molecular dynamics study of the diffusion behaviour of Li in  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , *Pertanika Journal of Science & Technology*, UPM Press, 25(1), pp 247–254, 2017.

### 共著論文

1. S. Iikubo, K. Shimoyama, S. Kawano, M. Fujii, K. Yamamoto, M. Matsushita, T. Shinmei, Y. Higo and H. Ohtani, Novel stable structure of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  predicted by evolutionary algorithm under high-pressure, *AIP Advances*, American Institute of Physics, 8, 015008, 2018
2. M. Matsushita, T. Nagata, J. Bednarcik, N. Nishiyama, S. Kawano, S. Iikubo, Y. Kubota, R. Morishita, T. Irifune, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Enoki, and H. Ohtani, Key Factor for the Transformation from hcp to 18R-Type Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys, *Mater. Trans.* 60, pp 237-245, 2019.
3. Y. Kuroki, S. Kawano, S. Iikubo, H. Ohtani, M. Koyama, and K. Tsuzaki, First-principles study of chemical driving force for face centered cubic to hexagonal close packed martensitic transformation in hydrogen-charged iron., *Metall. Mater. Trans. A*, in press, 2019.
4. M. Morimoto, Y. Takatsuji, S. Iikubo, S. Kawano, T. Sakakura, and T. Haruyama, Experimental and Theoretical Elucidation of Electrochemical  $\text{CO}_2$  Reduction on an Electrodeposited  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  Alloy, *The Journal of Physical Chemistry C* 123, pp 3004-

---

3010, 2019.

## 国際会議発表

1. ○S. Kawano, S. Iikubo, T. Tadano, Lattice dynamics of all-inorganic perovskite  $\text{CsSnX}_3$  (X = Cl, Br, and I): A first-principles study, PSCO-19, Switzerland, 10 · 2019
2. ○S. Kawano, S. Iikubo, Effect of Substituted Atoms for Stacking Fault Formation in LPSO System, TMS2019, San Antonio, USA, O-4, 3 · 2019
3. ○S. Kawano, S. Iikubo, Lattice Dynamics of an Organic-Inorganic Hybrid Perovskite: a First-principles Study, IPEROP19, 123, 京都, 1 · 2019
4. ○S. Kawano, S. Iikubo, H. Ohtani, Role of substituted atoms on stacking fault formation in long-period stacking ordered system, LPSO2018, P17, 熊本, 12 · 2018
5. ○S. Kawano, S. Hamamoto, T. Tokunaga, S. Iikubo and H. Ohtani, Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria in the Mg-Al-Sc Ternary System, LPSO2016, POS-28, Kyoto, Japan, 12 · 2016
6. ○S. Kawano, S. Iikubo and H. Ohtani, First-principles investigation of laves phases in Mg based alloys, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PS3-16, Kyoto, Japan, 8 · 2016
7. ○S. Kawano, S. Iikubo, Molecular dynamics study on diffusion behavior of Li in  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , 2nd International Conference on Computational Methods in Engineering and Health Science 2015, ICCMEH14ES, Malaysia, 12 · 2015
8. ○S. Iikubo, S. Kawano, K. Yamamoto, Y. Suzuki, K. Hirata, H. Harada, Thermodynamic Properties of Cu-Pb-F Ternary System, TMS2018, Phoenix, USA, 3 · 2018
9. ○S. Iikubo, K. Hirata, Y. Kuroki, S. Kawano, H. Ohtani, M. Koyama, K. Tsuzaki, Hydrogen Diffusion in HCP Iron: A First-principles Study, TMS2019, San Antonio, USA, 3 · 2019



---

## 国内会議発表

1. ○河野 翔也, 飯久保 智, 只野 央将, ペロブスカイト化合物  $\text{CsSnI}_3$  の第一原理フォノン計算, 日本金属学会, P68, 東京, 3・2019
2. ○河野 翔也, 飯久保 智, Mg-LPSO 合金の積層欠陥導入に対する添加元素の効果, 合金状態図第 172 委員会, 北海道, 10・2018
3. ○河野 翔也, 飯久保智, 大谷博司, ラーベス相  $\text{MgX}_2$  の相安定性に関する第一原理計算, 日本金属学会, P96, 東京, 3・2016
4. ○河野 翔也, 飯久保智, 大谷博司, マグネシウム合金における HCP から LPSO 構造形成への Zn と Y の効果, 第 162 回日本金属学会, 千葉, 3・2018
5. ○河野 翔也, 飯久保智, 大谷博司, Mg における HCP-FCC 変態に関する第一原理計算, 第 161 回日本金属学会, 北海道, 9・2017
6. ○河野 翔也, 飯久保智, 分子動力学計算による  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  のリチウムイオン拡散挙動, 平成 27 年度合同学術講演会, 福岡, 6・2015
7. 河野 翔也, 濱本修司, 徳永辰也, ○飯久保智, 大谷博司, Mg-Al-Sc 3 元系の熱力学的解析, 第 159 回日本金属学会, 大阪, 9・2016

## 受賞

1. LPSO2016 Best Poster Award
2. 第 158 回日本金属学会 第 26 回 優秀ポスター賞
3. 第 164 回日本金属学会 第 32 回 優秀ポスター賞
4. 日本学術振興会 合金状態図 第 35 回研究会 Best Poster Award

---

## 謝辞

飯久保 智 准教授（九州工業大学 生命体工学研究科）には本博士論文に関して、多くのご指導、助言をいただきました。また、学部4年生のときから修士課程を経て博士課程まで、先生には研究を行う上で必要なことを教わりました。学会発表においては、概要の文章やポスター、口頭発表の資料の作り方、見せ方など1から教わり、国内外問わず発表の機会を多くもうけて頂きました。そして、それらの発表で4回受賞することができました。また、学位取得後の進路についてのことや今後、研究者として考えておくべきことなどのご助言も頂きました。まだまだ至らぬ点がありますが、6年間、先生にご指導の頂いたことで成長できたと思います。大変感謝しております。先生のもとで学ぶ機会に恵まれ、良かったと思っています。ありがとうございました。

本博士論文に関しましてご指導、助言をいただいた内藤 正路 教授（九州工業大学 工学研究院電子デバイス部門）、宮崎 敏樹 教授（九州工業大学 生命体工学研究科）、パండిィ シャム スディル 准教授（九州工業大学 生命体工学研究科）に感謝申し上げます。

マグネシウム合金の研究に関して共同研究を行う上で、ご助言を頂きました大谷 博司 教授（東北大学 多元物質科学研究所）に感謝申し上げます。学会などでも発表内容や今後の展開等についてご意見を頂きました。

共同研究においてお世話になりました松下 正史 准教授（愛媛大学 理工学研究科）に感謝申し上げます。Li イオン電池材料の実験に始まり、マグネシウム合金の共同研究など何度もお世話になりました。また今後の研究についての議論や進路についても相談に乗っていただき大変感謝しております。

只野 央将 氏（物質・材料研究機構）にフォノン計算について相談させていただき、ソフトウェアの使い方や結果について議論させていただきました。それにより、研究をすすめることができました。感謝申し上げます。

---

共同研究及び、博士課程での単位取得のためのインターンシップでお世話になりました樹神 克明 氏(原子力研究開発機構)に感謝申し上げます。中性子回折実験にあたり、実験スペースや装置を利用、結果の解析にご助言いただきました。

森本 将行 氏(九州工業大学 生命体工学研究科)とは共同研究で触媒反応について議論させていただきました。それにより新たな経験ができました。また、飯久保研究室の所属になってからは研究や進路についての相談などをさせて頂く機会も増え、たくさんのアドバイスを頂きました。感謝申し上げます。

また、飯久保研究室所属の卒業生や在校生には学生生活をおくる上で、大変お世話になりました。感謝申し上げます。

最後に、博士課程まで進学させて頂き、たくさんの支援、応援をしてもらいました家族に、大変感謝しております。ありがとうございました。

たくさんの方々の支援、協力のおかげで、学生生活をおくることができました。皆様には大変感謝しております。今後とも、よろしくお願い申し上げます。